PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 1. 1. Januar 1913. Redaktionsschluß für No. 2 am 3. Januar 1913. 14. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

H. Starke u. J. Herweg, Magnetische Drehung und innerer Zeemaneffekt in Quecksilberdampf. S. 1.

A. Magnus, Messungen spezifischer Wärmen fester Körper bei hohen Temperaturen. S. 5.

J. R. Thompson, Über die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart erhitzten Platins und erhitzter Kohle. S. 11.

M. Born u. Th. v. Kármán, Zur Theorie der spezifischen Wärme. S. 15.

R. Grammel, Über Schwingungen nach dem quadratischen Widerstandsgesetz. S. 20.

Th. Svedberg, Über den Nachweis von spontanen Konzentrationsschwankungen in Lösungen und Gasen. S. 22.

J. Ishiwara, Über den Zusammenhang der Formeln für die Massen mit den Raumzeitauffassungen. S. 26.

K. F. Herzfeld, Zur Elektrochemie äußerst verdünnter Lösungen, insbesondere radioaktiver Stoffe. S. 29.

A. v. d. Broek, Die Radioelemente, das periodische System und die Konstitution der Atome. S. 32.

G. C. Simpson, Instrument zur Betrachtung der atmosphärischen Elektrizität. S. 41.

Besprechungen:

Taschenbuch für Mathematiker und Physiker. II. S. 45.

E. Rutherford, Radiumnormalmaße und deren Verwendung bei radioaktiven Messungen. S. 46.

A. Righi, Kometen und Elektronen. S. 46.

J. A. Fleming, Die Ausbreitung elektrischer Ströme in Telephon- und Telegraphenleitern. S. 47.

R. Börnstein u. W. Marckwald, Sichtbare und unsichtbare Strahlen. S. 47.

G. Scheffers, Lehrbuch der Mathematik. S. 47.

Berichtigung. S. 48.

Tagesereignisse. S. 48.

Personalien. S. 48.

Angebote. S. 48.

Gesuche. S. 48

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Magnetische Drehung und inverser Zeemaneffekt in Quecksilberdampf.

Von H. Starke und J. Herweg.

A. Righi hat folgenden einfachen Versuch beschrieben: Zwischen zwei gekreuzten Nicolschen Prismen befindet sich ein Elektromagnet mit durchbohrten Polschuhen; zwischen letzteren brennt eine Natriumflamme. Blickt man durch die Bohrung der Polschuhe gegen eine außerhalb der Anordnung aufgestellte Bogenlampe, so ist deren Licht zunächst durch die gekreuzten Nicols völlig ausgelöscht, und man sieht nur das relativ schwache Leuchten der Natriumflamme. Sobald der Magnet erregt wird, tritt aber eine blendende Aufhellung des Gesichtsfeldes in gelber Farbe ein. Macaluso und Corbino konnten, indem sie die Lichterscheinung durch ein stark dispergierendes Gitter spektral untersuchten, zeigen, daß ihre Erklärung in einer kräftigen anomalen Drehung der Polarisationsebene in der nahen Umgebung der *D*-Linien zu finden ist. Zu beiden Seiten jeder *D*-Linie entstanden nämlich bei Erregung des Magnetfeldes helle und dunkle Streifen, die bei Veränderung der Feldstärke sowie bei Drehen des Analysators wanderten. Ein heller Streifen entsteht dort, wo das Licht um 90^0, 270^0 usw., ein dunkler dort, wo es um ganze Vielfache von 180^0 gedreht wird. Die *Na*-Linien der Flamme waren bei diesen Versuchen infolge großer Dampfdichte so breit, daß eine Zerlegung durch Zeemaneffekt nicht zu bemerken war. Diese Versuche sind in quantitativer Weise dann von Hallo, Geiger, sowie von Wood wiederholt worden. Bei den Experimenten des letzteren befand sich der *Na*-Dampf in einem geschlossenen Stahlrohr, und es konnten wegen der so erreichten großen Dampfdichte Drehungen bis zu sieben ganzen Umgängen beobachtet werden. W. Voigt hatte bereits vor der experimentellen Entdeckung der Drehungserscheinung dieselbe vorausgesagt und ihre Theorie gegeben. Zu ihrer Prüfung und zur Bestimmung der in ihr vorkommenden Parameter sind die genannten quantitativen Arbeiten ausgeführt worden. Der experimentelle Nachweis der Drehung und ihres der Voigtschen Theorie entsprechenden Verhaltens im Spektralbereich zwischen den im Magnetfeld entstehenden Dupletts gelang Zeeman[1]).

Die Versuche sind von Geiger auch auf den Dampf von Kalium und Lithium, von R. Ladenburg[2]) auf leuchtenden Wasserstoff ausgedehnt worden. Nebenbei sei hier bemerkt, daß auch wir eine Reihe von Salzdämpfen in der Bunsenflamme auf ihre Wirksamkeit untersucht haben. Wir benutzten hierfür als Hauptlichtquelle den Faden einer Nernstlampe, der gleichzeitig den Spalt überflüssig machte. Derselbe wurde durch den Magneten hindurch mit einem schwach dispergierenden Spektroskop (geradsichtiges Prisma) beobachtet. So übersieht man augenblicklich durch das farbige Aufleuchten des Nernstfadens, welche Linien den Effekt zeigen. Wir beobachteten ihn an

1) Näheres hierüber in: W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik. Leipzig, B. G. Teubner. 1908.

2) Ann. d. Phys. **38**, 249, 1912.

der blauen Strontiumlinie, den beiden blauen Casiumlinien, den Kaliumlinien (rot, violett), der roten Lithiumlinie und sehr kräftig an der grünen Thalliumlinie. Letztere würde sich sehr zu quantitativer Untersuchung eignen, wobei freilich wegen der Giftigkeit des Dampfes für einen geeigneten Abzug zu sorgen wäre. Begünstigt man eine prismatische Wirkung des Dampfes, ähnlich wie in der bekannten Kundtschen Demonstration der anomalen Dispersion, so sieht man eine oft weitgehende flackernde Zweiteilung des aufleuchtenden Nernstfadens.

Die Aufhellung im Righischen Versuch ist nach dem Ergebnis der Macaluso-Corbinoschen Beobachtungen also durch eine Drehung zu deuten, die in der Umgebung der Absorptionslinien der dem Magnetfeld ausgesetzten Flamme stattfindet, in einem mit wachsender Entfernung von den Absorptionslinien abnehmenden Betrage. Es ist indessen zu bemerken, daß außer dieser unzweifelhaft in großem Betrage festgestellten Wirkung es noch ein weiterer Effekt sein kann, der im Righischen Versuch einen Teil der Aufhellung übernimmt. Dieser Effekt, der nicht in der Umgebung der Absorptionslinien, sondern in diesen selbst seinen Sitz hat, wurde von Righi selbst ursprünglich zur Deutung des Versuches herangezogen. Er soll darum, zum Unterschied vom Drehungseffekt, als Righieffekt bezeichnet werden. Er hängt aufs engste mit dem inversen Zeemaneffekt zusammen. Eine Absorptionslinie zerfällt im longitudinalen Magnetfeld in ein Duplett, dessen Komponenten nach dem Kirchhoffschen Satz der Proportionalität von Emission und Absorption von dem auffallenden linearen Licht nur den ihrer zirkularen Emission entsprechenden Teil absorbieren, den anderen zirkularen Teil hingegen durchlassen. Der gekreuzte Analysator muß also bei erregtem Magnetfeld Licht hindurchlassen, das vorher von ihm abgesperrt wurde, und diese Aufhellung muß ihren Sitz in den Komponenten des Dupletts selbst haben. Wegen der kräftigen metallischen Absorption des einen zirkularen Bestandteils kann von einer Drehung in den Absorptionsstreifen selbst nicht mehr die Rede sein.

Dieser Righieffekt ist bisher unseres Wissens experimentell nicht bemerkt worden; es besteht vielmehr die Ansicht, daß er „wahrscheinlich in keinem Falle einen wesentlichen Anteil an dem Vorgang hat" (siehe W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik, S. 137). Um der Entscheidung der Frage nach der Existenz auch dieses Effekts näher zu treten, war in erster Linie der Versuch mit einem Dampf anzustellen, der möglichst feine Emissions- und Absorptionslinien zeigt, damit ein Vorgang in der Linie selbst von einem in ihrer nächsten Umgebung scharf getrennt werden kann. Ein Vorversuch, den wir mit Quecksilberdampf anstellten, war von bestem Erfolg begleitet. Als Hauptlichtquelle diente eine mit normaler Belastung brennende, kräftig verbreiterte Linien zeigende Heraeus-Quarzquecksilberlampe. Die Absorptionslampe zwischen den Magnetpolen verfertigten wir selbst als Niederdrucklampe in der aus Fig. 1 ohne weiteren Kommentar ersichtlichen

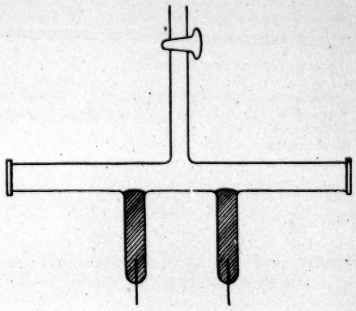


Fig. 1.

Form aus Jenenser Glas. Die Fenster, die einige Zentimeter tief in die Bohrung des Magneten ragten, beschlugen niemals, sondern blieben vollkommen klar. Die Lampe wurde mit $^1/_{10}$ Ampere und zuerst 440 Volt der Zentrale, später besser mit 1000 Volt einer Hochspannungsbatterie gebrannt. Die von selbst einsetzende Glimmentladung schlägt, besonders bei Anheizen mit einer kleinen Gasflamme, schnell in Bogenentladung um. Der Abstand der beiden Ansatzröhrchen, die mit Quecksilber bis zur Mündung ins Visionsrohr aufgefüllt wurden, also die Länge des durchblickten absorbierenden Lichtbogens, betrug etwas mehr als 4 cm. Ausgepumpt wurde mit der Gaedeschen Kapselpumpe, gelegentlich auch mit der rotierenden Quecksilberluftpumpe. Der Aufhellungseffekt ist schon bei geringem Magnetfeld geradezu blendend bei der grünen Linie (5461 A.), auch noch kräftig vorhanden bei den Linien indigo (4359) und violett (4078, 4047), schwach noch wahrnehmbar bei der dunkelgrünen, recht lichtschwachen Linie (4916), dagegen höchst merkwürdigerweise gar nicht, auch nicht andeutungsweise, zu bemerken bei den doch ungemein hellen gelben Linien (5790 und 5769). Darüber sollen nachher noch einige Worte gesagt werden. Das maximale, von uns benutzte Magnetfeld hatte bei 5 cm Abstand der flachen Pole 3600

Einheiten. Wir bestimmten die Feldstärke aus der Drehung der Polarisationsebene in Schwefelkohlenstoff und zur Kontrolle in Benzol. Nach diesem Vorversuch schritten wir zur Untersuchung der Erscheinung an der grünen Quecksilberlinie 5461 in starker spektraler Auflösung. Die benutzte Anordnung zeigt Fig. 2. Licht

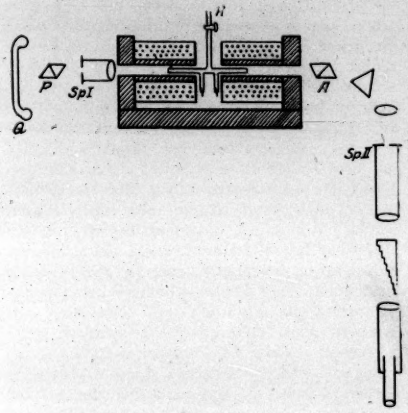


Fig. 2.

der Heraeuslampe Q, polarisiert durch Nicol P, beleuchtet den Spalt $Sp\ I$, durchsetzt, parallel gemacht, den durchbohrten Magneten und die zwischen den Polen befindliche Absorptionslampe R; es folgt der analysierende Nicol A, die vorzerlegenden Prismen und ein Linsensystem, welches das abgelenkte grüne Bild von $Sp\ I$ auf den Spalt $Sp\ II$ einer Stufengitteranordnung wirft. Das ausgezeichnete Stufengitter von A. Hilger, London, ist 25plattig, Plattendicke 9,96 mm, Stufenbreite 1 mm. Zur Fixierung der Trabanten brachten wir im Okular des Beobachtungsfernrohrs eine Mikrometerskala an, die wir mit einem seitlich vor dem Objektiv angebrachten 2-Volt-Glühlämpchen erforderlichenfalls beleuchteten. Wurden die Nicols gekreuzt und zunächst Spalt II und Stufengitter entfernt, so sah man das ganze Gesichtsfeld des Beobachtungsfernrohrs gleichmäßig von der brennenden Lampe R beleuchtet. Sobald der Magnet geschlossen wurde, erschien blendend hell das grüne Bild des Spalts I.

Durch Einsetzen des feinen Spalts II und des Stufengitters ist jetzt sofort dieses Licht zu untersuchen. Ohne Magnetfeld sieht man mäßig hell, von der Absorptionslampe R herrührend, die äußerst scharfe Linie 5461 mit ihren feinen Trabanten. Wir identifizierten das gesehene Bild vollständig mit dem von Janicki (Ann. d. Phys. **19**, 36, 1906) angegebenen. Bei geringer Drehung des Analysators aus der gekreuzten Stellung heraus erscheint bei nicht brennender Absorptionslampe R blendend das wegen der starken Linienverbreiterung der stark belastet brennenden Quarzlampe den ganzen Raum zwischen den Ordnungen füllende, also einen für das Stufengitter kontinuierlichen Hintergrund abgebende Licht der Quarzemissionslampe Q, durchzogen von einer schwachen feinen Selbstumkehrlinie. Sobald R gezündet wird, wird diese Linie tiefdunkel infolge der Umkehr durch die Absorptionslampe, und auch die Trabanten erscheinen als feine tiefschwarze Linien auf dem hellen Hintergrund. Wird der Magnet erregt, spalten alle Umkehrlinien in feine, scharfe, nicht mehr so tiefschwarze Dupletts (Umkehr des Zeemaneffekts). Wird das Licht der Quarzlampe durch einen Schirm abgeblendet, so heben sich die scharfen Linien (Hauptlinie und Trabanten) von R hell auf dem dunklen Hintergrund ab und spalten bei Erregung des Magnetfeldes in Dupletts (direkter Zeemaneffekt).

Was passiert nun, wenn das Licht der Emissionslampe Q nicht durch einen Schirm, sondern durch Drehung des Analysators auf gekreuzte Stellung abgeblendet und dann der Magnet erregt wird? Findet dasselbe statt wie im Macaluso-Corbinoschen Versuch beim Natriumdampf, so sollten die feinen Linien von R verwaschener werden und eventuell neben ihnen weitere helle Streifen auftreten, es sollten Aufhellungen in der Nachbarschaft der feinen Hauptlinie und der Trabanten sich zeigen. Die Ausführung des Versuchs zeigte, daß dem nicht so ist. Wohl aber trat bei Erregung des Magnetfeldes eine sehr deutliche Aufhellung aller Dupletts, der Hauptlinie sowohl wie ihrer Trabanten, ein, die dabei aber vollkommen scharf blieben. Der Versuch wurde, um die Linienverschiebungen durch die Erregung des Magneten während der Beobachtung zu vermeiden, noch so angestellt, daß bei gekreuzten Nicols und eingeschobenem, die Quarzlampe abblendendem Schirm das Magnetfeld dauernd erregt wurde, so daß man die hellen feinen Dupletts von R sah. Entfernung des abblendenden Schirms bewirkte sehr deutliche Aufhellung aller Duplettlinien. Ohne Magnetfeld wurden die einfachen Linien durch Wegziehen des Schirms natürlich nicht aufgehellt, weil die gekreuzten Nicols völlig verdunkelten.

Es scheint uns also aus diesen Versuchen der Schluß hervorzugehen, daß der Aufhellungseffekt, den eine Niederdruckquecksilberlampe hervorruft, in den Linien und Trabanten selbst und nicht in deren Umgebung, soweit sie unser Stufengitter auflöst, seinen Sitz hat. Es hat

demnach den Anschein, als ob hier, umgekehrt wie bei den dichteren Salzdämpfen, der Righieffekt den Drehungseffekt weit überwiegt. Bei unseren Versuchen hat der Drehungseffekt sich überhaupt der Wahrnehmung ganz entzogen. Es war trotz gespanntester Aufmerksamkeit uns nicht möglich, eine Aufhellung zwischen oder außerhalb der Zeemanschen Dupletts wahrzunehmen; auch nicht, wenn wir die Absorptionslampe R zur Erzielung größtmöglichen Quecksilberdrucks so stark heizten, daß das Quecksilber stark siedete und schnell nach kühlen Stellen destillierte. Immerhin war sicherlich bei unserer Lampenform der Druck noch ein recht niedriger. Es dürfte von Interesse sein, die Versuche mit einer in ihrer ganzen Ausdehnung heizbaren Hochdrucklampe fortzuführen. Die andere Methode zur Feststellung einer vorhandenen Drehung aus dem Aufbiegen der dunklen Balken eines Drehungsquarzkeils versuchten wir mit Hilfe eines uns von Herrn W. Voigt gütigst zur Verfügung gestellten Keils in Anwendung zu bringen; indessen vergeblich, weil im Verhältnis zu der außerordentlichen Feinheit der Spektrallinien die Drehungsfrangen des Keils zu grob waren.

Daß der beschriebene Effekt an den beiden gelben Quecksilberlinien, welche nächst der grünen doch die hellsten sind, sich gar nicht zeigt, erscheint einigermaßen verwunderlich. Indessen sind auch andere ähnliche Fälle unterschiedlichen Verhaltens von Linien bekannt. R. Ladenburg[1]) gibt an, daß die elektromagnetische Drehung, die an der roten Wasserstofflinie kräftig beobachtet wird, nicht nachweisbar an der derselben Serie angehörenden blaugrünen Linie ist. R. W. Wood[2]) zeigte, daß von den enorm vielen Absorptionslinien, die dichter, im Stahlrohr erhitzter Natriumdampf im sichtbaren Spektrum hat, nur ein kleiner Teil magnetische Drehung aufweist. Die gelben Linien des Quecksilbers verhalten sich auch in anderer Hinsicht von ihren Spektralgenossen verschieden. Eng mit unserer Beobachtung zusammenhängend ist wohl die von P. P. Koch und W. Friedrich[3]) gemachte, daß auch die anomale Dispersion an den gelben Linien wesentlich schwerer, nämlich nur bei Längsdurchsicht durch den Absorptionslichtbogen zu beobachten war, und auch nur an den Hauptlinien, nicht an deren Trabanten. Dabei ist die Dampfdichte wegen des erheblich stärkeren Brennens der Lampe sicher eine viel größere gewesen als bei uns.

1) Ann. d. Phys. **38**, 287, 1912.
2) Diese Zeitschr. **7**, 873, 1906.
3) Diese Zeitschr. **12**, 1193, 1911.

Wir bemerkten auch, daß die gelben Linien eine viel stärkere Neigung zur Verbreiterung zeigen als die anderen Linien des Quecksilbers. Gleich nach dem Zünden der Quarzhochdrucklampe, wenn diese noch kalt ist, sind alle Linien ungemein scharf. Wenn beim Einbrennen der Druck allmählich steigt, sind die gelben Linien die ersten, die sich verbreitern, und sind z. B. schon ganz verwaschen im Stufengitter, wenn die grüne Linie mit ihren Trabanten noch recht scharf ist. Es ist uns ferner nicht gelungen, an den gelben Linien die Erscheinung der Umkehr zu beobachten, die bei der grünen Linie sich geradezu prächtig zeigt. Es erschienen die scharfen gelben Linien der Absorptionslampe mit den Trabanten stets heller auf dem Hintergrund der verbreiterten Linien der Hochdrucklampe, auch wenn letztere sehr stark belastet wurde. Wir haben, um einen Begriff von der spektralen Intensitätsverschiebung mit steigender Belastung zu bekommen, eine variabel belastete Lampe mit einer konstant brennenden spektralphotometrisch verglichen und gefunden, daß mit steigender Belastung gelb prozentisch mehr hervortritt. Wenn das Photometer für die grüne Linie auf gleiche Helligkeit der Gesichtsfelder gestellt wurde, so wog stets bei der stärker belasteten Lampe die Helligkeit im Gelb vor, um so bedeutender, je kräftiger belastet wurde. Man sieht dies auch schon mit bloßem Auge daran, daß die Quecksilberlampe um so grüner brennt, je schwächer sie belastet wird.

Wir haben im Laufe der Arbeit des öfteren Versuche mit anderen Lampentypen gemacht, die wir selbst uns verfertigten. Die eine Form, die durch ihre leichte Herstellung, bequeme Handhabung und ihr ausgezeichnetes Brennen innerhalb weiter Belastungsgrenzen uns besondere Freude machte, sei hier noch zu beschreiben gestattet. Form des Lampenkörpers ist aus Fig. 3 ersichtlich; montiert wird die Lampe zwischen zwei zusammenzuschraubenden Eisenbändern, eventuell mit Zwischenlage von etwas Stanniol. So wird gute Kühlung erreicht. Zum Auspumpen wird sie etwas geneigt, daß das Quecksilber die Mündung des zur Pumpe führenden, mit Hahn zu verschließenden Rohres frei gibt. Letzteres ist so angeblasen, daß es die Längsdurchsicht nicht hindert. Nach zwei- bis dreimaligem kurzen Brennen ist das Quecksilber gasfrei, und die Lampe kann von der Pumpe (Schlauchverbindung) gelöst werden. Stromzuführung bilden zwei Eisen- oder Stahlstäbe, die mit einem kurzen Stückchen Druckschlauch an den für sie bestimmten Glasrohransätzen befestigt werden. Kurze umhüllende, mit Quecksilber gefüllte Rohrstücke besorgen die Abdichtung so gut, daß das Vakuum dauernd gesichert ist. Die Strom-

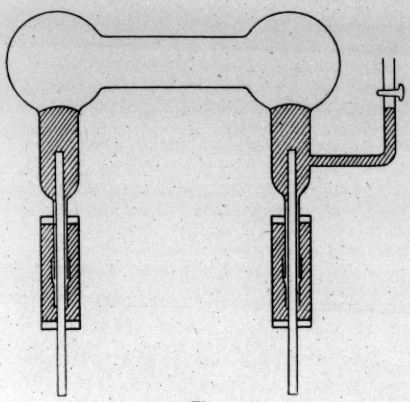


Fig. 3.

stärke in diesen Lampen konnten wir zwischen weniger als 1 bis hinauf zu 30 Ampere variieren. Obere Grenze gibt nur das Schmelzen des Glases; deswegen ist es gut, gleich Jenenser Glas zu wählen, das auch weniger leicht bei plötzlichen Wechseln der Belastung springt. Am besten dürfte natürlich Quarzglas sein. Die gleichmäßig aufgeblasenen Kugeln gewährleisten eine gute Längsdurchsicht. Ein zuerst sich bildender Quecksilberbeschlag ist ohne Umstände mit einem Bunsenbrenner schnell fortdestilliert und bildet sich dann kaum mehr wieder. Solche Lampen haben wir stundenlang mit kräftiger Belastung brennen lassen.

Zusammenfassung:

1. Mit Ausnahme der beiden gelben Linien zeigen die Linien des in einer Niederdruckbogenlampe leuchtenden Quecksilberdampfes den Aufhellungseffekt im Righischen Versuch. Derselbe ist aber nicht wie bei dem Dampf des Natriums und anderer untersuchter Metalle einer Drehung der Polarisationsebene in spektraler Nähe der Linien zuzuschreiben, sondern hat seinen Sitz in den Absorptionslinien selbst.

2. Der magnetische Effekt wurde sehr deutlich auch an den Trabanten der grünen Linie beobachtet.

3. Die grüne Quecksilberlinie und ihre Trabanten zeigen ausgezeichnete Linienumkehr, während bei den gelben Linien eine solche nicht beobachtet werden konnte.

4. Die gelbe Emission einer Quecksilberbogenlampe wächst mit steigender Belastung stärker als die grüne und die blaue Emission.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität, November 1912.

(Eingegangen 26. November 1912.)

Messungen spezifischer Wärmen fester Körper bei hohen Temperaturen.

Von A. Magnus.

Nernst und Lindemann[1]) haben ein Kalorimeter beschrieben, das aus einem kleinen, gut gegen Wärme isolierten Kupferblock besteht. Die Substanz, deren spezifische Wärme ermittelt werden soll, fällt in eine Höhlung des Kupferzylinders, dessen Temperaturänderung mit einer Thermosäule bestimmt wird. Da der Apparat sich für tiefe Temperaturen ausgezeichnet bewährt hat, glaubte ich ihn mit einigen Änderungen auch für hohe Temperaturen verwenden zu können.

Da die Messungen bis 750° ausgedehnt werden sollten, schien eine bedeutende Vergrößerung des Apparats angebracht zu sein, die zwei Vorteile mit sich brachte: Einmal konnte man größere Substanzmengen verwenden und damit die bei hohen Temperaturen sehr beträchtlichen Wärmeverluste während des Einbringens der Substanz im Verhältnis zur gesamten zugeführten Wärmemenge bedeutend herabsetzen. Andererseits wurde die durch den Temperaturgang des Kupferblocks bedingte Korrektion kleiner. Das im folgenden beschriebene Kalorimeter besitzt deshalb mehr als die 50fache Kapazität des von Nernst und Lindemann benutzten.

Konstruktion des Kalorimeters.

Die Anordnung (Fig. 1) im Innern des Dewargefäßes D ist der von Nernst und Lindemann angegebenen sehr ähnlich. Der zylindrische Kupferblock K von etwa 14 cm Durchmesser, 20 cm Höhe und 22 kg Gewicht, dessen Grundfläche halbkugelförmig abgerundet ist, hängt an zwei dünnen Drahtseilen S in einem Dewargefäß von 45 cm Tiefe. Der Zwischenraum zwischen Glas und Metall ist mit Woodscher Legierung ausgefüllt. Zur Temperaturmessung dient eine Thermosäule T aus 50 Elementen Eisen-Konstantan. Die Hälfte der Lötstellen ist mit Zinn in Glasröhrchen eingeschmolzen, die in enge, tiefe Löcher des Kupferblocks mit Siegellack eingekittet sind. Die anderen Lötstellen liegen am äußeren Mantel des Dewargefäßes zwischen zwei Lagen dicken Filzes F. Die ganze Thermosäule, deren Widerstand 90 Ohm beträgt, ist mit Schellack gut isoliert. Da das Gewicht des Apparats kleiner ist als sein Auftrieb in Wasser, hängt er in einem nur wenig weiteren Zinktopf Z von 65 cm Tiefe, der am Boden mit Blei aus-

1) W. Nernst und F. A. Lindemann, Ber. d. Berl. Akad. **12**, 1910.

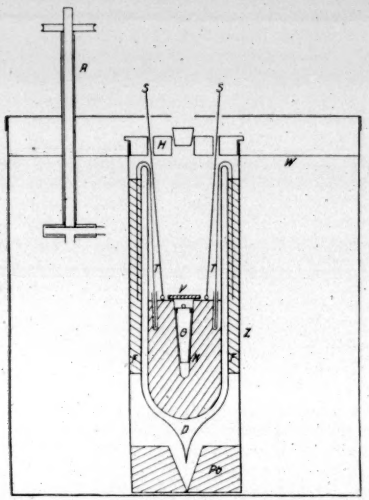


Fig. 1.

gegossen ist und oben einen durchbohrten Holzdeckel H trägt, der durch einen Kork verschlossen werden kann. Das Zinkgefäß endlich steht in einem etwa 250 Liter fassenden Wasserbade W, das ständig mit dem Turbinenrührer R gerührt wird. Da die äußeren Lötstellen die Temperatur des Wassers genau annehmen, mißt die Thermosäule die Temperaturdifferenz zwischen Kupferblock und Wasserbad. Auf die Verwendung eines Eisbades mußte leider verzichtet werden, da die großen Dimensionen des Apparats einen sehr beträchtlichen Eisverbrauch bedingt hätten.

Die Höhlung, in die der Einwurf der untersuchten Substanz erfolgt, ist eine 15 cm tiefe konische Bohrung in der Mitte des Kupferblocks, die sich von 3,5 cm Durchmesser auf 1 cm verjüngt. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß die konischen Gefäße G, die zur Aufnahme der Substanz dienen, stets guten Wärmekontakt mit dem Kupfer bekommen und der Einwurf sehr schnell ausgeführt werden kann, ohne daß eine besondere Führung des fallenden Gefäßes nötig wäre. Um Wärmeverluste durch Strahlung und Konvektion nach dem Einwurf zu vermeiden, muß die Höhlung des Kupferblocks durch einen Deckel V abgeschlossen werden können. Dieser besteht aus einem Stück dicken Kupferblechs, das hochgeklappt werden kann und wieder herunterfällt, sobald durch einen kleinen, zur Auslösung dienenden Elektromagneten ein Stromstoß geschickt wird.

Die zur Aufnahme der Substanz bestimmten Gefäße haben dieselbe konische Form wie die Bohrung im Kupferblock; sie bestehen aus Feinsilber und besitzen gut passende Deckel, die mit einem Bajonettverschluß befestigt werden können. Auf die Deckel sind kleine Ringe hart aufgelötet, an denen ein Faden oder Draht angebracht werden kann. Für Temperaturdifferenzen bis 270° wurden Gefäße von 10 cm Höhe und einem oberen Durchmesser von 3 cm verwandt, während für höhere Temperaturdifferenzen kleinere Gefäße benutzt wurden, die 5 cm Höhe und einen oberen Durchmesser von 18 mm besitzen.

Zur Erwärmung und Temperaturmessung der Substanzen, deren spezifische Wärme gemessen werden sollte, dienten die in einer früheren Mitteilung[1]) beschriebenen Apparate. Nur der für hohe Temperaturen bestimmte kleine elektrische Ofen erfuhr eine kleine Abänderung. Er besteht aus einem 20 mm weiten, hinten verschlossenen Silberrohr, das in einem um ein Drittel längeren Kupferrohrofen sitzt. Das letzte Drittel des Kupferrohrs ist mit Asbestplatten ausgestopft, durch deren Mitte ein Porzellanrohr bis an die Silberscheidewand führt. Durch letztere ist ein kleines Loch gebohrt, durch das der zur Aufhängung des Gefäßes dienende, dünne Platiniridiumdraht gezogen werden kann. Vor dem Einwurf wird der Ofen in vertikale Stellung genau über der Höhlung des Kupferblocks gebracht, während der Aufhängedraht mit der Hand festgehalten wird. Sobald man losläßt, fällt die Substanz in die konische Bohrung des Kalorimeters. Die großen Gefäße werden an Garnfäden hängend in die konische Höhlung eingesenkt, um ein zu heftiges Aufschlagen der schweren Metallbecher zu vermeiden.

Die Messung.

Zur Messung der Spannung der Thermosäule diente ein Spiegelgalvanometer G von Hartmann & Braun mit zwei Wicklungen. Gemessen wurde in der Weise, daß die Thermosäule T direkt gegen die dicke Spule von 6 Ohm Widerstand geschaltet wurde, während durch die dünne Wicklung von 100 Ohm Widerstand ein bekannter Strom in entgegengesetzter Richtung floß, der den Ausschlag nahezu kompensierte. Die Skizze (Fig. 2) zeigt das Schaltungsschema, nach dem gearbeitet wurde. Es wurden drei Quecksilberwippen a, b und c gebraucht, von denen nur b diagonale Verbindungsdrähte

1) A. Magnus, Ann. d. Phys. **31**, 600, 1910.

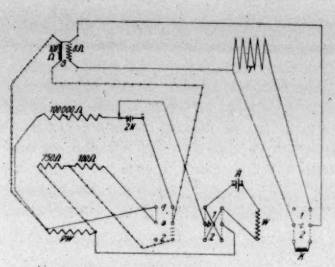


Fig. 2.

besaß. Stand der Bügel von c in Stellung 1, so war die Thermosäule mit dem Galvanometer verbunden, während in Stellung 2 statt der Thermosäule ein ebenso großer, von Thermoströmen freier Konstantanwiderstand K eingeschaltet wurde. Zur Herstellung einer bekannten Stromstärke wurde ein Akkumulator A, der mindestens 2,05 Volt Spannung haben mußte, verwandt. Sein Strom floß durch den Stöpselwiderstand W zur Wippe b, die zum Kommutieren der Stromrichtung diente; dann ging er durch den Präzisionswiderstand PW und einen Widerstand von 100000 Ohm zurück nach b. Parallel zu PW konnte mit Hilfe von a ein Widerstand von 850 Ohm geschaltet werden, der bei Stellung 1 von a im vollen Betrage einem Stöpselrheostaten entnommen wurde, während bei Stellung 2 der Wippe nur 750 Ohm aus dem Rheostaten R und die 100-Ohmspule des Galvanometers eingeschaltet wurden (schraffiert gezeichnet). Es lagen also stets 850 Ohm im Nebenschluß zu PW. Befand sich die Wippe a in Stellung 1, so wurde gleichzeitig ein Weston-Doppelelement $2N$ von der Westongesellschaft eingeschaltet, dessen Strom durch das Galvanometer, das als Nullinstrument diente, und den Widerstand von 100000 Ohm floß. Damit sich die Spannungen des Doppelelements und des Akkumulators kompensierten, mußte b in Stellung 2 stehen. Wurde nun W so lange verändert, bis das Galvanometer auf Null stand, so herrschte an den Enden des 100000-Ohm-Widerstandes genau die Spannungsdifferenz der beiden Normalelemente von 2,0364 Volt; die Stromstärke, die dem Akkumulator entnommen wurde, betrug demnach $J = 2{,}0364 \cdot 10^{-5}$ Ampere. Dieser Strom verzweigte sich in den Präzisionswiderstand, an dem der Widerstand x gestöpselt sein möge, und die 850 Ohm. Durch letztere floß also nur der Strom $i = \frac{x}{850 + x} J$. Schaltete man jetzt die Wippe a in die Stellung 2, so floß der Strom i durch die dünne Wicklung des Galvanometers. Auf diese Weise wurde zunächst immer die Galvanometerempfindlichkeit bestimmt, indem $x = 10$ Ohm gemacht wurde. Betrug dann der Galvanometerausschlag n mm, so war die Empfindlichkeit $e = \frac{J}{86\,n}$.

Bei den Messungen wurde der Thermostrom gleichzeitig mit dem Akkumulatorenstrom eingeschaltet und x, das stets nur um ganze Vielfache von 10 Ohm verändert wurde, so gewählt, daß nur ein kleiner Ausschlag des Galvanometers übrig blieb. Betrug er m mm, so war die Stromstärke in der dicken Galvanometerspule und damit die Spannung der Thermosäule proportional zu $i + me$. Der Proportionalitätsfaktor brauchte nicht bestimmt zu werden, da keine absoluten Messungen vorgenommen wurden, sondern nur Vergleiche mit der spezifischen Wärme des Wassers zwischen Zimmertemperatur und dem Wassersiedepunkt. Bezogen auf diese mittlere Kalorie als Einheit ergaben die Eichungsversuche, daß der von einer Kalorie in der dicken Galvanometerspule hervorgerufene Strom einen Ausschlag veranlaßte, der durch einen Strom von $6{,}069 \cdot 10^{-5} J$ in der dünnen Spule kompensiert wurde.

Die Messungen der spezifischen Wärmen wurden nun in folgender Weise ausgeführt: Zuerst wurde die Galvanometerempfindlichkeit bestimmt, die im allgemeinen recht gut konstant war. Nachdem dann die Substanz, die untersucht werden sollte, mindestens $^1/_2$ Stunde lang bis zu der gewünschten Anfangstemperatur erhitzt war, wurde mit der Beobachtung des Temperaturgangs begonnen. Alle 5 Minuten wurde eine Ablesung gemacht, indem die Wippen b und c gleichzeitig eingeschaltet wurden, während sich a in Stellung 2 befand. Eine Minute nach der letzten dieser Ablesungen wurde die Substanz in das Kalorimeter eingeworfen und frühestens nach 4 Minuten, wenn bis dahin der Temperaturausgleich schon einigermaßen beendigt war, wieder mit den Beobachtungen begonnen, die alle 5 Minuten wiederholt wurden. Die Pause nach dem Einwurf des Gefäßes wurde zur Einstellung des Präzisionswiderstands benutzt; dann wurde, wie auch in den übrigen Zwischenpausen, der Nullpunkt des Galvanometers kontrolliert. Die Gangbeobachtung wurde stets so lange fortgesetzt, bis der Gang so regelmäßig geworden war, daß man ihn auf den Moment des Einwurfs extrapolieren konnte. Folgendes Beispiel möge die Arbeitsmethode veranschaulichen:

29,893 g amorphe Kieselsäure waren abgewogen in einem der größeren Silbergefäße (Nr. I), das 42,706 g wog. Mit Wasserdampf wurde das Gefäß bis zum Wassersiedepunkt er-

wärmt, der bei 99,02° lag. Die Galvanometerempfindlichkeit ergab sich zu $e = 6{,}720 \cdot 10^{-5} J$, da der Strom $\frac{J}{86}$ einen Ausschlag von 173,0mm hervorgerufen hatte. In der folgenden Tabelle sind die sämtlichen Beobachtungen angegeben. In der ersten Vertikalreihe stehen die Ablesezeiten, in der zweiten unter m die Galvanometerausschläge, in der dritten unter me die Produkte aus Ausschlag und Empfindlichkeit. In der vierten Reihe ist unter x der in PW gestöpselte Widerstand angegeben und in der fünften unter i der Bruch $\frac{x}{850 + x}$. In der sechsten Reihe endlich steht unter $i + me$ diejenige Stromstärke als Bruchteil von J, die in der dünnen Spule fließend den vom Thermostrom hervorgerufenen Ausschlag gerade aufheben würde, und in der letzten die Differenzen zwischen zwei aufeinander folgenden Werten von $i + me$ in Einheiten der letzten Dezimale.

Tabelle 1.

Zeit	m	me	x	i	$i + me$	Diff.
11h 30′	118,8	0,00798	100	0,10526	0,11324	
11 35	115,2	0,00774	100	0,10526	0,11300	24
11 40	111,6	0,00750	100	0,10526	0,11276	24
11 41	wurde das Gefäß eingeworfen und der Deckel zugeklappt.					
11 50	37,6	0,00253	150	0,15000	0,15253	
11 55	31,2	0,00210	150	0,15000	0,15210	43
12 00	23,8	0,00160	150	0,15000	0,15160	50
12 05	16,0	0,00108	150	0,15000	0,15108	52
12 10	8,4	0,00056	150	0,15000	0,15056	52
12 15	0,8	0,00005	150	0,15000	0,15005	51

Wie man sieht, war der Temperaturgang vor dem Einwurf ganz konstant und wurde 14 Minuten später auch wieder gleichmäßig; denn nur die erste Differenz im Betrage von 43 fiel etwas zu klein aus, woraus hervorgeht, daß noch kein vollständiger Temperaturausgleich stattgefunden hatte. Durch lineare Extrapolation des Temperaturgangs vorher und nachher auf den Moment des Einwurfs erhält man für $i + me$ die beiden Werte $0{,}11271 J$ und $0{,}15353 J$, deren Differenz $0{,}04082 J$ der dem Kalorimeter zugeführten Wärmemenge proportional ist. Zur Berechnung der spezifischen Wärme der Kieselsäure sind nun noch einige weitere Angaben erforderlich: Eine Messung der Temperatur des Wasserbades beim Einwurf der Substanz hatte 14,14° ergeben. Hieraus ließ sich die Temperatur des Kupferblocks ermitteln, wenn man die von der Thermosäule angegebene Temperaturdifferenz dazuzählte. Zur Bestimmung dieser kleinen Korrektion war durch einen besonderen Versuch mit einem guten Beckmannthermometer festgestellt worden, daß dem Strom J eine Temperaturdifferenz von 7,87° zwischen Kupferblock und Wasserbad entsprechen würde; die Endtemperatur des Kupferblocks war also um $7{,}87 \cdot 0{,}15353 = 1{,}21°$ höher als die des Wasserbades, sie betrug demnach 15,35°. Die Wärmemenge, die von der Kieselsäure und dem Silbergefäß bei einer Temperaturabnahme von 99,02° auf 15,35° an das Kalorimeter abgegeben wurde, war nun proportional zu $0{,}04082 J$, das macht für einen Grad $\frac{0{,}04082 J}{83{,}67} = 48{,}78 \cdot 10^{-5} J$. Für das leere Silbergefäß war durch einen analogen Versuch die Zahl $14{,}72 \cdot 10^{-5} J$ ermittelt worden, so daß auf die Kieselsäure allein $34{,}06 \cdot 10^{-5} J$ kamen, oder auf ein Gramm Kieselsäure $\frac{34{,}06 \cdot 10^{-5} J}{29{,}893} = 1{,}139 \cdot 10^{-5} J$. Wie vorher erwähnt wurde, ergab die Eichung mit Wasser, daß einer Kalorie der Strom $6{,}069 \cdot 10^{-5} J$ entspricht. Also ist die spezifische Wärme der amorphen Kieselsäure in dem angegebenen Temperaturintervall gleich $\frac{1{,}139}{6{,}069} = 0{,}1877$.

Messungsresultate.

Die Resultate aller in der geschilderten Weise ausgeführten Messungen sollen in Tabelle 2 angegeben werden. Darin bedeutet t_a die Temperatur, auf welche die Substanz angeheizt wurde, t_e die Temperatur des Kalorimeters und T die Mitteltemperatur in absoluter Zählung. c_p ist die gefundene mittlere[1]) spezifische Wärme und C_p die Molekularwärme.

Die verwandten Substanzen waren chemisch rein, die Oxyde Kahlbaumsche Präparate mit Garantieschein. Im niedrigsten Temperaturintervall wurde bei allen pulverförmigen oder hygroskopischen Substanzen auf vollständige Trockenheit geachtet, da die ersten hier nicht angegebenen Messungen mit Magnesiumoxyd schwankende und, wie sich dann zeigte, bedeutend zu hohe Werte ergeben hatten. Die Trocknung wurde in der Weise vorgenommen, daß das mit der Substanz gefüllte Silbergefäß auf etwa 300° erwärmt und heiß in einen Vakuum-Exsikkator mit Phosphorsäure-Anhydrid gebracht wurde, der sofort ausgepumpt wurde.

Die Übereinstimmung der Messungsresultate untereinander ist im allgemeinen recht zufriedenstellend. Die größte Sicherheit kommt wohl den Werten des niedrigsten Temperaturinter-

1) Da der Verlauf der wahren spezifischen Wärme bei höheren Temperaturen nahezu geradlinig ist, begeht man nur einen sehr kleinen Fehler, wenn man die mittlere spezifische Wärme eines Temperaturgebietes gleich der wahren bei der Mitteltemperatur T setzt.

Tabelle 2.

Substanz	t_a	t_e	T	c_p	C_p
Bergkristall	99	17	331	0,1888	11,38
„	99	17		0,1886	
„	272	16	418	0,2172	13,13
„	275	16		0,2180	
„	550	17		0,2486	
„	552	17	557	0,2497	15,05
„	550	17		0,2496	
Amorphe Kieselsäure	99	14		0,1877	
„ „	99	14	330	0,1877	11,32
„ „	99	16		0,1873	
„ „	268	14		0,2117	
„ „	268	15	415	0,2117	12,81
„ „	269	16		0,2134	
„ „	550	17		0,2387	
„ „	551	18	557	0,2386	14,39
Magnesiumoxyd	99	22		0,2335	
„	99	22		0,2327	
„	99	22	334	0,2343	9,44
„	99	22		0,2353	
„	99	22		0,2343	
„	268	15		0,2521	
„	268	15	415	0,2518	10,16
„	268	15		0,2520	
„	559	15	560	0,2671	10,77
„	559	15		0,2670	
„	763	16	663	0,2765	11,14
„	767	16		0,2759	
Kalziumoxyd	555	16		0,2076	
„	556	16	559	0,2078	11,64
„	556	17		0,2068	
„	555	16		0,2067	
„	758	17		0,2105	
„	757	17		0,2096	
„	764	18	661	0,2097	11,80
„	760	18		0,2101	
„	757	18		0,2108	
„	756	16		0,2098	
Kalziumkarbonat[1]	756	18	659	0,2636	26,37
„	752	18		0,2631	
Zinkoxyd	99	16		0,1250	
„	99	16	330	0,1249	10,16
„	99	16		0,1248	
„	269	16		0,1325	
„	269	16	415	0,1330	10,80
„	267	14		0,1324	
„	550	17		0,1371	
„	549	16	556	0,1385	11,20
„	550	16		0,1371	
Bleioxyd	99	17		0,05089	
„	99	16	331	0,05074	11,34
„	99	16		0,05072	
„	268	18		0,05212	
„	271	19	417	0,05238	11,66
„	269	19		0,05220	
Natriumchlorid	99	17		0,2068	
„	99	17	331	0,2073	12,10
„	99	17		0,2065	

1) Wegen seiner Dissoziation bei hohen Temperaturen wurde dieses Salz in ein besonderes Silbergefäß gebracht, dessen Deckel hart aufgelötet wurde.

(Fortsetzung von Tabelle 2.)

Substanz	t_a	t_e	T	c_p	C_p
Natriumchlorid	268	18		0,2162	
„	268	18	416	0,2157	12,64
„	268	18		0,2161	
„	556	18	560	0,2223	13,04
„	557	18		0,2233	
„	764	18		0,2273	
„	763	18	664	0,2292	13,33
„	762	18		0,2273	
Natriumbromid	99	17	331	0,1214	12,52
„	99	17		0,1219	
„	270	18	417	0,1244	12,80
„	270	16		0,1242	
Kaliumchlorid	99	16	330	0,1653	12,35
„	99	16		0,1656	
„	275	16	417	0,1717	12,75
„	270	16		0,1700	
„	550	16	556	0,1756	13,10
„	550	16		0,1753	
Kaliumbromid	99	19	332	0,1067	12,66
„	99	19		0,1061	
„	270	16	417	0,1093	12,97
„	270	20		0,1087	

valls zu, da hier die Fehler in der Bestimmung der oberen Temperatur am leichtesten vermieden werden konnten. Dagegen sind bei den Versuchen bis 550° und 750° kleine konstante Fehler möglich infolge falscher Angaben des Platin-Platinrhodium-Elements, dessen elektromotorische Kraft, wie Eichungen mit dem Antimonschmelzpunkt und dem Schwefelsiedepunkt zeigten, mit der Zeit etwas abnahm. Doch kann dieser Fehler 1 Proz. kaum erreichen.

Am besten stimmen untereinander die Eichungsversuche. Sie wurden ausgeführt mit einem etwa 19 ccm fassenden Silbergefäß mit angelötetem Deckel, in dessen Mitte eine enge Silberkapillare eingesetzt war. Durch diese wurde das Gefäß mit destilliertem Wasser gefüllt und die Kapillare mit einem Tropfen Zinn verschlossen. Die ersten Messungen mit 18,68 g Wasser ergaben für eine Kalorie die Werte 6,070 und $6{,}060 \cdot 10^{-5}\ J$. Dann wurde das Gefäß entleert und nochmals mit 18,35 g Wasser gefüllt. Die hiermit erlangten Zahlen sind 6,071 und $6{,}076 \cdot 10^{-5}\ J$. Der Mittelwert dieser vier Eichungen im Betrage von $6{,}069 \cdot 10^{-5}\ J$ wurde, wie gesagt, den Messungen der spezifischen Wärmen zugrunde gelegt. Spätere Wiederholungen der Eichungsversuche ergaben stets Zahlen, die um höchstens 0,15 Proz. von dem angegebenen Mittelwert entfernt waren.

Theoretische Verwertung der Ergebnisse.

Die Molekularwärme bei konstantem Druck C_p setzt sich bekanntlich zusammen aus der

Molekularwärme bei konstantem Volumen C_v und der Arbeit, die bei der thermischen Ausdehnung gegen die Molekularkräfte geleistet werden muß. Beide Summanden sind Temperaturfunktionen, deren Verlauf uns für die meisten Elemente und einfachen Verbindungen vollständig bekannt ist. Für das erste Glied haben Nernst und Lindemann[1]) eine Funktion abgeleitet, die sich bei allen einfachen Substanzen ausgezeichnet bewährt hat. Sie ist maßgebend für den Verlauf von C_p bei tiefen Temperaturen, da in diesem Gebiete das zweite Glied nur verschwindend kleine Beträge annimmt. Bei hohen Temperaturen dagegen wird C_v praktisch konstant, während nun das zweite Glied den Charakter der Kurve bedingt. Zu seiner exakten Berechnung müssen, wie die Thermodynamik lehrt, der lineare Ausdehnungskoeffizient α, das Atomvolumen V und die Kompressibilität K bekannt sein. Dann wird

$$C_p = C_v + \frac{9\alpha^2 V}{K} T.$$

Nach Grüneisen[2]) ist nun $\frac{V}{K}$ von der Temperatur ziemlich unabhängig, während α proportional zu C_p ist. Man kann also, wie es Nernst und Lindemann[1]) getan haben, angenähert setzen: $C_p = C_v + C_p^2 TA$, wenn A eine individuelle Konstante bedeutet. Führen wir diese Rechnung für Natriumchlorid durch, indem wir mit Nernst und Lindemann $A = 2{,}7 \cdot 10^{-5}$ setzen, so erhalten wir folgende Tabelle:

Tabelle 3.

T	$C_{v\,\text{ber.}}$	$C_{p\,\text{ber.}}$	$C_{p\,\text{beob.}}$
331	11,44	12,10	12,10
416	11,62	12,50	12,64
560	11,74	13,02	13,04
664	11,80	13,40	13,33

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten ist, wie man sieht, ausgezeichnet. Weniger gut ist sie hingegen bei Kaliumchlorid und Kaliumbromid, wenn man wie Nernst und Lindemann $A = 2{,}0$ bzw. $2{,}7 \cdot 10^{-5}$ setzt. Führt man aber statt dieser thermodynamisch berechneten Werte die empirisch bestimmten Zahlen 2,7 und $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ ein, so wird der Anschluß an die Messungen wieder richtig hergestellt. In der folgenden Tabelle sind unter $C_{p\,\text{ber.}}$ mit dem Index 1 die nach Nernst und Lindemann berechneten Zahlen und bei dem Index 2 die mit den empirisch bestimmten größeren Werten von A gefundenen Molekularwärmen angegeben:

Tabelle 4.

T	$C_{v\,\text{ber.}}$	$C_{p\,\text{ber. 1}}$	$C_{p\,\text{ber. 2}}$	$C_{p\,\text{beob.}}$
		Chlorkalium.		
76,6	8,20	8,26	8,28	8,22
86,0	8,80	8,86	8,89	8,72
137	10,52	10,68	10,84	10,50
235	11,40	11,72	11,84	11,78
331	11,66	12,12	12,34	12,35
416	11,74	12,42	12,66	12,75
550	11,82	12,72	13,08	13,10
		Bromkalium.		
78,7	9,34	9,44	9,46	9,48
82,5	9,54	9,64	9,66	9,52
85,4	9,64	9,74	9,78	9,64
89,2	9,82	9,94	9,96	10,06
137	10,94	11,18	11,22	10,84
234	11,58	12,04	12,16	12,20
332	11,74	12,44	12,62	12,66
417	11,80	12,72	12,96	12,97

Von den übrigen Resultaten sind die Zahlen für amorphen und kristallisierten Quarz bereits von Nernst[1]) theoretisch verwertet worden, so daß sich ein Eingehen hierauf erübrigt. Alle anderen Messungen sind in der Kurvenzeichnung Fig. 3 graphisch dargestellt, kombiniert mit

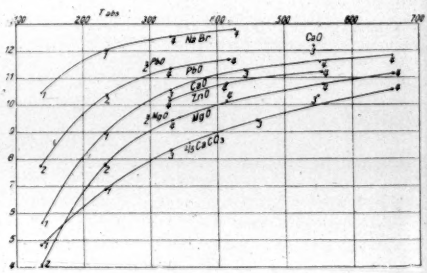


Fig. 3.

denen weiterer Beobachter. Und zwar sind bezeichnet mit 1 die Werte von Koref[2]), mit 2 diejenigen von Russell[3]), mit 3 frühere, vom Verfasser[4]) mit einem großen Wasserkalorimeter ausgeführte Messungen und mit 4 die vorstehenden Resultate. Die ausgezogenen Kurven sollen zur Orientierung über den Verlauf der Molekularwärmen dienen. Wie man sieht, fallen nur einzelne Werte aus den Kurven heraus, am stärksten der mit 3 bezeichnete für CaO bei 550°. Dieser durchaus unwahrscheinliche Wert

1) Nernst und Lindemann, Zeitschr. f. Elektroch. **17**, 816, 1911.
2) Grüneisen, Ann. d. Phys. **26**, 401, 1908 und **33**, 65, 1910.

1) Nernst, Ann. d. Phys. **36**, 429, 1911.
2) Koref, Ann. d. Phys. **38**, 49, 1911.
3) Russell, diese Zeitschr. **13**, 59, 1912.
4) Magnus, Habilitationsschrift, Tübingen 1910.

ist vielleicht durch eine Spur miteingeschlossenen Wassers, dessen Verdampfungswärme in das Resultat einging, soviel zu hoch geraten. Im allgemeinen ist aber der Anschluß der Resultate aneinander recht zufriedenstellend.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein großes Kupferkalorimeter beschrieben, mit dem die spezifische Wärme einer Anzahl binärer chemischer Verbindungen in vier Temperaturgebieten zwischen Zimmertemperatur und 750° gemessen wurde. Die gewonnenen Resultate schließen sich an die Messungen anderer Beobachter gut an und lassen sich zum Teil durch Formeln richtig wiedergeben.

Herrn Professor Wislicenus bin ich für die freundliche Gewährung der Mittel zur Beschaffung der Apparate und Durchführung der Arbeit zu größtem Danke verpflichtet.

Chem. Laboratorium d. Univers. Tübingen.

(Eingegangen 25. November 1912.)

Über die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart erhitzten Platins und erhitzter Kohle.

(On the Combination of Hydrogen and Oxygen in the Presence of Heated Platinum and Carbon.)

Von J. R. Thompson.

Durch frühere Arbeiten über die Vorgänge, die während der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff verlaufen, haben wir eine Menge Aufschlüsse über diesen Gegenstand erhalten. Das Problem ist hauptsächlich vom Standpunkte des Chemikers aus in Angriff genommen worden, während man den elektrischen Verhältnissen nur geringe Aufmerksamkeit zugewandt hat. Im Jahre 1905 hat P. J. Kirkby[1]) eine Theorie aufgestellt, nach welcher die durch einen erhitzten Platindraht herbeigeführte Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff mit der Emission negativer Teilchen seitens des Platins verbunden ist. Auf diesen Punkt hat auch W. A. Bone[2]) sein Augenmerk gerichtet. Bone fand gelegentlich seiner Arbeit über katalytische Oberflächen, daß Anzeichen für eine Elektrisierung der Oberfläche unmittelbar nach der durch sie induzierten Oberflächenverbrennung vorhanden waren.

Kirkbys Theorie gründete sich auf den Zusammenhang zwischen Zahlen, die er für die Verbindungstemperatur elektrolytischen Knallgases erhalten hatte, einerseits und den Ergebnissen von G. Owen[1]) über die negative Entladung seitens Platins bei niedriger Temperatur andererseits. Es ergab sich ferner, daß die Wirkung nicht auf der Temperatur allein beruhte, sondern auch von der Natur der metallischen Oberfläche beeinflußt wurde. Beispielsweise wichen die für zwei verschiedene Platinproben gefundenen Ergebnisse um ungefähr 30° C voneinander ab, während überhaupt keinerlei Wirkung zu beobachten war, wenn ein Silberdraht zur Anwendung gelangte. Es hat sich häufig herausgestellt, daß derartige Verschiedenheiten in den Oberflächeneigenschaften von Platindrähten eine Quelle von Schwierigkeiten bei Arbeiten über glühende feste Körper waren; es erscheint daher wünschenswert, die oben erwähnten Untersuchungen durch eine Vergleichung zwischen Ergebnissen fortzusetzen, die an einer und derselben Platinprobe gewonnen wurden.

Fig. 1 veranschaulicht die Gestalt der

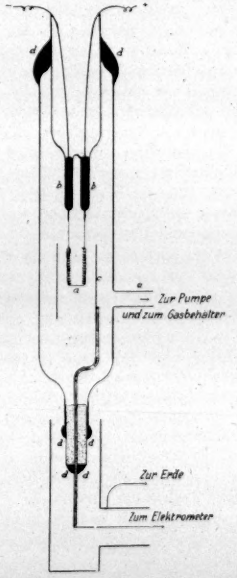


Fig. 1.

Röhre, die bei den folgenden Versuchen benutzt wurde. Durch das seitliche Rohr e konnte die Verbindung mit einer Kahlbaumschen selbsttätigen Sprengelpumpe sowie mit einer Trocken-

1) Phil. Mag. (6) **10**, 467, 1905.
2) Brit. Ass. 1910. Siehe diese Zeitschr. **11**, 1140, 1910.

1) Phil. Mag. (6) **6**, 306, 1903.

kammer hergestellt werden, in welcher die bereiteten Gase enthalten waren. Durch Beobachtung an einem Manometer war der Augenblick der Vereinigung der Gase zu ersehen. Eine Spule aus dünnem Platindraht hing bei *a* an zwei starken Platinelektroden; diese waren in zwei mit *bb* bezeichnete Glasröhren eingeschmolzen, welche Quecksilber enthielten. Mit Hilfe dieser Platinnäpfe konnte die Verbindung mit dem Heizstromkreise bewerkstelligt werden. Dieser bestand aus einer Sammlerbatterie, die 8 Volt lieferte, einem Rheostaten mit zusammenhängender Wicklung und einem Amperemeter, während an die Enden der Platinspule ein Voltmeter gelegt wurde.

Ein Aluminiumzylinder gestattete, die Entladung von Teilchen seitens des Platins zu untersuchen. Der Zylinder ruhte auf einem Messingstabe, der durch einen isolierenden Bernsteinstopfen hindurchging, und der Verbindungsdraht, der von dem Messingstabe zum Elektrometer führte, war vollständig in eine geerdete Metallhülle eingeschlossen. Die Platinspule konnte durch Verbindung ihres einen Endes mit einer Krügerschen Batterie, deren anderer Pol geerdet war, auf verschiedene Potentiale gebracht werden. Dazu war die Isolierung des gesamten Heizkreises erforderlich. Diese wurde dadurch erreicht, daß der Apparat auf ein von Paraffinklötzen getragenes Brett gesetzt wurde.

Das Elektrometer war ein Dolezalek-Elektrometer mit einer Aufhängung aus Wollastondraht. Wenn die Nadel auf 100 Volt geladen war, so betrug die Empfindlichkeit 0,001 Volt per Millimeter bei 2 m Skalenabstand. Die Gase, Wasserstoff und Sauerstoff, wurden auf elektrolytischem Wege aus einer gesättigten Bariumhydratlösung bereitet und 24 bis 48 Stunden lang über Phosphorpentoxyd getrocknet. Aus der Trockenkammer konnten die Gase in die Versuchsröhre übergeleitet werden.

Der erste Schritt bei der Ausführung der Versuche bestand darin, Ablesungen für den zum Aluminiumzylinder fließenden Ionisationsstrom bei verschiedenen Temperaturen des Platindrahtes zu erhalten. Diese Versuche wurden bei dem niedrigsten Drucke in der Röhre angestellt, der erhalten werden konnte, wenn man die Quecksilberpumpe während des ganzen Versuchs arbeiten ließ.

Das eine Ende des Platindrahtes wurde auf ein Potential von -40 Volt gebracht, und dieses Potential wurde bei allen folgenden Versuchen angewandt.

Die wirkliche Temperatur des Drahtes an irgendeinem Punkte wurde nicht gemessen, aber sein Widerstand wurde unter Berücksichtigung der Korrektionen für den Widerstand der Zuleitungen aus den Ablesungen am Amperemeter und am Voltmeter ermittelt. Der Zweck dieser Versuche war, die niedrigste Temperatur zu finden, bei welcher die negative Entladung wahrgenommen werden konnte, und ich näherte mich folglich diesem Punkte sowohl von höheren als von tieferen Temperaturen her, wobei ich in jedem Falle dasselbe Ergebnis erhielt. Eine in Fig. 2 wiedergegebene typische Kurve stellt

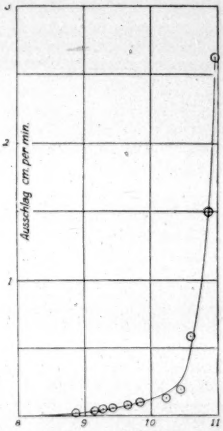


Fig. 2.

eine Reihe von Ergebnissen dar. Die Abszissen in dieser Figur geben die Widerstände des Drahtes in Ohm an und die Ordinaten die Elektrometerausschläge in Zentimeter per Minute. Aus der Figur wird ersichtlich werden, daß der Punkt, an dem die Entladung zuerst auftritt, schwer genau zu bestimmen ist, da die Kurve nahezu asymptotisch zur Horizontalachse verläuft; er liegt aber offenbar in der Nähe von 8,5 Ohm. Diese Ergebnisse wurden durch wiederholte Messungen bestätigt.

Das getrocknete Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff wurde dann in verschiedenen Mischungsverhältnissen in die Röhre eingelassen; vor jedem einzelnen Versuch aber wurde der Draht in dem Gasrückstande bei sehr niedrigem Druck auf Gelbglut erhitzt, um die Menge okkludierter Gase zu vermindern. Nachdem der Druck der Gase in der Röhre bestimmt worden war, wurde ein Strom von anfänglich ungefähr einem Zehntelampere durch die Platinspule geschickt und die Stromstärke durch Änderung des Rheostaten allmählich gesteigert. Von Zeit zu Zeit wurden am Manometer sowie am Elek-

trometer Ablesungen vorgenommen. Dieses Verfahren wurde vorsichtig fortgesetzt, bis im Innern des Apparats eine kleine Explosion zu hören war und gleichzeitig eine Druckänderung eintrat.

Dann wurden folgende Größen abgelesen:

1. der Ausschlag des Elektrometers,
2. der Widerstand des Platindrahtes nach den Angaben des Amperemeters und des Voltmeters, und
3. die Druckänderung.

Da bei konstanter Stromstärke die Temperatur des Drahtes eine Funktion des Drucks ist, so muß an dem beobachteten Widerstande des Drahtes eine Korrektion angebracht werden, um seinen Wert unmittelbar vor der Explosion zu bestimmen. Es wurde ein Versuch mit Luft in der Röhre angestellt, bei dem der Druck anfänglich etwa 30 cm betrug. Der Rheostat wurde so eingestellt, daß der Widerstand des Drahtes ungefähr 8 Ohm betrug. Dann wurde der Druck um kleine Beträge vermindert, und nach jeder solchen Verminderung wurden der Druck und der Widerstand des Drahtes beobachtet. Dies Verfahren wurde so lange fortgesetzt, bis der Druck ungefähr 10 cm betrug. Aus den Ergebnissen konnte dann ein Korrektionsfaktor für jeden nach der Explosion gemessenen Widerstand gewonnen werden. Die korrigierten Widerstände sind in der untenstehenden Tabelle in einer besonderen Spalte angegeben.

Es wurde angenommen, daß die Verbindungstemperatur der Gase bei einem und demselben Mengenverhältnis der Bestandteile vom Drucke des Gemisches unabhängig ist. Dies hat Kirkby für elektrolytisches Knallgas bei Drucken zwischen 4 cm und 40 cm für jede der von ihm benutzten Platinproben nachgewiesen.

Die folgende Tabelle bringt die Ergebnisse einer Versuchsreihe zum Ausdruck:

Druck vor der Vereinigung in cm	Druck nach der Vereinigung in cm	Prozente Wasserstoff im Gesamtvolumen, das zur Vereinigung gelangte	Widerstand des Drahtes nach der Vereinigung in Ohm	Korrigierter Widerstand in Ohm
20,00	12,00	26	8,82	8,59
11,15	10,55	3,6	8,03	8,01
15,40	12,90	10,8	8,35	8,28
20,30	14,50	19,2	8,67	8,49
18,20	15,40	10,2	8,34	8,27
17,70	16,20	5,6	8,16	8,13
22,45	20,00	4,2	8,15	8,09
15,90	12,80	13,0	8,48	8,31
17,10	15,10	8,3	8,34	8,26

Bei keinem der vorstehenden Versuche wurde eine allmähliche Druckänderung beobachtet, die durch langsame Verbrennung hätte verursacht worden sein können.

Die Zahlen in der dritten Spalte sind aus denen in der ersten und zweiten Spalte berechnet worden und sind angenähert richtig, wie aus dem Folgenden ersichtlich werden wird. Um die Wirkung der Trockenkammer zu erproben, wurde diese beseitigt, und dann wurden Versuche mit Gasen bei Anwesenheit von Wasserstoff unter dem Sättigungsdruck angestellt, bei denen die in die Verbindung eintretende Wasserstoffmenge leicht berechnet werden konnte. Die Vergleichungen zeigten deutlich, daß die Trocknung der Gase keineswegs vollkommen gewesen war, und daß es annähernd richtig war, zwei Drittel der Druckänderung als Maß für die Menge Wasserstoff anzunehmen, die Wasserdampf erzeugt hatte. Die Trockenkammer wurde dann in Anbetracht des Umstandes fortgelassen, daß der Hauptzweck der Arbeit war, die Temperatur des Drahtes bei der Explosion zu finden. In allen Fällen ging nur ein kleiner Bruchteil des zugeführten Wasserstoffs wirklich in die Verbindung ein, d. h. die Explosionen waren niemals vollständig; es stellte sich aber stets heraus, daß eine Zunahme der zugeführten Menge Wasserstoff eine Zunahme der verbundenen Gasmenge ergab. Es stellte sich bei späteren Versuchen ferner heraus, daß, wenn das Potential des Drahtes auf Null herabgesetzt wurde, die Temperatur des Drahtes bei der Explosion unverändert blieb. Eine Vergleichung zwischen den Zahlen in der letzten Spalte der Tabelle und den in Fig. 2 dargestellten Widerständen führt zu dem Schlusse, daß innerhalb der Versuchsfehlergrenzen die Vereinigung von Gasen in jedem Falle in dem tiefsten Temperaturgebiete erfolgt, in welchem die negative Ionenentladung wahrgenommen wird. Diese Ergebnisse bilden eine Stütze für die Theorie, daß die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart einer heißen Oberfläche mit der Emission geladener Teilchen aus der Oberfläche verknüpft ist.

Die vorstehenden Ergebnisse sind in Fig. 3 durch eine Kurve zum Ausdruck gebracht. Hier sind die Widerstände des Drahtes zur Zeit der Vereinigung der Gase als Funktion des Wasserstoffgehalts im Gesamtvolumen der Gase gezeichnet. Die Wirkung einer Steigerung des Sauerstoffgehalts in dem Gasgemisch besteht darin, die Verbindungstemperatur herabzusetzen. Es ist interessant, zu bemerken, daß hierdurch die von Dixon[1]) gemachten Beobachtungen über die Entzündungstemperaturen von Wasser-

1) Brit. Ass. 1910. Siehe den Bericht über Gasverbrennung von Prof. Bone (vgl. diese Zeitschr. 11, 1140, 1910).

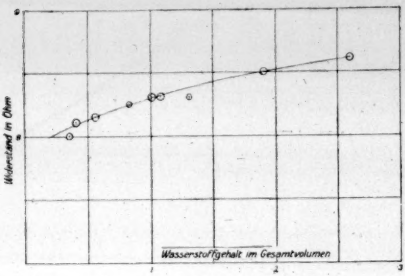


Fig. 3.

stoff und Sauerstoff bei adiabatischer Kompression bestätigt werden, obschon die tatsächlichen Bedingungen der Verbindung andere waren.

Weil die Theorie der Wirkung geladener Teilchen auf die Gasverbrennung nur auf Ergebnissen beruht, die an Platin gewonnen worden sind, erschien es wünschenswert, einen weiteren Versuch an einer zweiten Substanz anzustellen. Demgemäß wählte ich Kohle und ersetzte die Platinspule (siehe Fig. 1) durch einen Faden aus einer 8-Volt-Lampe.

Die Versuche wurden nun wiederholt. Fig. 4 ist eine typische Kurve für die Ionisationsstromstärke von Kohle bei niederen Drucken, die in derselben Weise wie zuvor bis zu den tiefsten Temperaturen erhalten wurde, also entsprechend einem Widerstande von ungefähr 25,2 Ohm. Bei den Versuchen mit den Gasen brach der Faden, als die Explosion erfolgte, und wenn auch sein Widerstand im Augenblicke der Explosion nicht abgelesen werden konnte, so läßt er sich doch mit einem hinreichenden Grade von Genauigkeit schätzen. Drei aufeinander folgende Ablesungen vor der Explosion

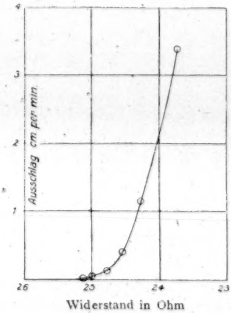


Fig. 4.

ergaben 27,3 Ohm bzw. 26,0 Ohm und 25,4 Ohm, und da die Stufen jedesmal kleiner gemacht wurden, so würde die Endablesung ungefähr 25,0 Ohm sein. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Widerstand des Fadens bei der Explosion: zwischen 25,0 und 25,4 Ohm;

Druck der Gase vor der Explosion: 22,45 cm;

Druck der Gase nach der Explosion: 21,4 cm;

Prozentgehalt an Wasserstoff im Gesamtvolumen, das in die Verbindung einging: 3,1.

Die an der Kohle gewonnenen Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den am Platin erhaltenen und stützen daher eine allgemeine Schlußfolgerung, die dahin geht, daß der Einfluß einer heißen Oberfläche auf ein Gemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff darin besteht, sofort eine chemische Vereinigung herbeizuführen, sobald die Oberfläche geladene Teilchen auszusenden beginnt. Eine weitere Untersuchung dieser Wirkung ist gegenwärtig im Gange.

Große Ionisationsstromstärken wurden in allen Fällen im Augenblicke der Explosion hervorgerufen, aber leider war das einzige verfügbare Elektrometer zu empfindlich, um sie aufzuzeichnen. Nur in einem einzigen Falle (nämlich bei dem zweiten in der Tabelle angeführten Versuche, wo der Wasserstoffgehalt am kleinsten und der Druck am niedrigsten war) war es möglich, das Ergebnis aufzuzeichnen, und hier zeigte das Elektrometer einen Ausschlag von 150 mm, während das Potential der Nadel auf 10 Volt herabgesetzt war.

Die Übereinstimmung zwischen den mit Platin und den mit Kohle gewonnenen Ergebnissen lassen vermuten, daß man ein anderes Mittel zur Erzeugung korpuskularer Entladung anwenden könnte. Der Platindraht wurde einem Bündel primärer Röntgenstrahlen ausgesetzt, so daß der Draht, ohne erhitzt zu werden, einen Strom geladener Teilchen aussenden mußte.

Ich will diese Versuche nicht im einzelnen beschreiben; es ist aber bedeutungsvoll, zu bemerken, daß eine Vereinigung der Gase, gerade wie vorher, herbeigeführt wurde, wenngleich nicht in jedem Falle. Die Vereinigung erfolgte leichter, wenn die Menge Wasserstoff in dem Gemische kleiner als 10 v. H. war, und in einem Falle wurden während des Versuchs weitere Mengen Sauerstoff zugesetzt, bis schließlich ein Mengenverhältnis erreicht wurde, bei welchem das Röntgenstrahlenbündel eine plötzliche Vereinigung der Gase herbeiführte. Der Wasserstoffgehalt des Gemisches ist offenbar in gewissem Maße für die Explosionsbedingungen entscheidend.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Professor H. Stroud meinen Dank für das freundliche

Interesse aussprechen, das er diesen Untersuchungen entgegengebracht hat, desgleichen Herrn H. Morris-Airey für die Anregung zu den vorstehenden Versuchen und für seine Ratschläge während des ganzen Verlaufs der Arbeit.

Physikalisches Institut des Armstrong College, Newcastle-on-Tyne.

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 25. November 1912.)

Zur Theorie der spezifischen Wärme.

Von M. Born und Th. v. Kármán.

In einer in dieser Zeitschrift **13**, 297, 1912 erschienenen Mitteilung über Schwingungen in Raumgittern haben wir versucht, die von Nernst und seinen Schülern mit großer Sicherheit festgestellten systematischen Abweichungen der spezifischen Wärme kristallinisch fester Körper von der einfachen Einsteinschen Quantenformel verständlich zu machen. Der Unterschied unserer Theorie der Einsteinschen gegenüber besteht in folgendem. Die Einsteinsche Formel setzt eine einzige bestimmte Atomfrequenz voraus, und der Energieinhalt des Mols wird gleichgesetzt der Energie, die N solcher Atomresonatoren gleicher Frequenz nach der Planckschen Formel zukommt. Demgegenüber haben wir betont, daß im Kristall die einzelnen Atome nicht als unabhängige Resonatoren zu betrachten sind; vielmehr bildet der Kristall ein einziges mechanisches System von sehr vielen gekoppelten Freiheitsgraden. Soll nun die Energieverteilung im Sinne der Planckschen Formel vorgenommen werden, so kommen als selbständige Resonatoren nicht die einzelnen Atome, sondern die Hauptschwingungen in Betracht. Wir haben gezeigt, daß diese ein Frequenzintervall zwischen Null und einer maximalen Frequenz mit veränderlicher Dichte bedecken. Die Hauptschwingungen von niedrigster Frequenz sind nichts als die gewöhnlichen elastischen Schwingungen, die höchsten Schwingungszahlen fallen in den Frequenzbereich des ultraroten Lichtes[1]).

Nach dieser Auffassung läuft daher die Berechnung der spezifischen Wärmen wesentlich heraus auf die Bestimmung der Anzahl der Hauptschwingungen, die in ein Frequenzintervall fallen.

Ungefähr gleichzeitig[1]) hat Herr Debye auf Grund desselben Gedankens eine Theorie der spezifischen Wärmen entwickelt. Auch er stellt sich die Aufgabe, zu bestimmen, wie die Eigenschwingungen über die Skala der Schwingungszahlen verteilt sind. Es ist aber weder ihm noch uns bisher gelungen, die Frage exakt zu lösen. Die von Herrn Debye angewandte Methode, eine angenäherte Lösung zu finden, ist von der unseren sehr verschieden. Herr Debye nimmt an, daß die relative Dichtigkeit der Eigenschwingungen im Spektrum des molekularen Gitters wesentlich identisch ist mit der Verteilung der gewöhnlichen elastischen Eigenschwingungen eines kontinuierlichen elastischen Mediums. Auf Grund dieser Annahme wird das Spektrum des Atomgitters durch die $3N$ ersten Eigenschwingungen des Kontinuums ersetzt.

Wir haben zunächst versucht, die Eigenschwingungen des molekularen Punktgitters direkt zu ermitteln. Dabei haben wir für die Verteilung der Eigenschwingungen einen allgemein gültigen Satz, allerdings ohne Beweis, aufgestellt. Der Beweis dieses Satzes für sehr allgemeine Kristallgitter wird in einer anderen Arbeit gegeben[2]). Der rechnerischen Durchführung stellten sich indessen große Schwierigkeiten entgegen, so daß auch wir zu Annäherungsmethoden greifen mußten. Dabei ließen wir uns durch die Analogie mit einem vereinfachten, eindimensionalen Problem leiten. Wir wollen gern anerkennen, daß Herr Debye, wie er in seiner kürzlich erschienenen, ausführlichen Darstellung[3]) zeigt, mit seiner Annäherung weiter kommt, als wir mit jener eben erwähnten Methode. Die gute Übereinstimmung der Debyeschen Formel mit den Beobachtungen

1) Auf die von Madelung zuerst aufgestellte numerische Übereinstimmung zwischen den Grenzfrequenzen des elastischen Spektrums und den Rubensschen Reststrahlen möchten wir kein zu großes Gewicht legen. Soweit wir jetzt das verwickelte Verhalten des elastischen Spektrums an seinen Grenzen übersehen, brauchen die fünf von uns angegebenen Grenzfrequenzen nicht notwendig sämtlich bei den Resonanzerscheinungen eine ausgezeichnete Rolle zu spielen. Ferner fällt das Maximum der Reflexion, das bei der Reststrahlenmethode beobachtet wird, schon nach der gewöhnlichen Dispersionstheorie nicht mit der Eigenschwingung genau zusammen (worauf uns Herr Rubens aufmerksam gemacht hat); es liegt sich aber diese Verschiebung ohne Kenntnis des optischen Dispersionsgesetzes, d. h. der Resonanzverhältnisse des Punktgitters, nicht berechnen. Diese Resonanztheorie andererseits erfordert neue physikalische Annahmen (über die Verteilung der elektrischen Ladungen im Gitter) und liefert vielleicht von der gewöhnlichen Dispersionstheorie sehr abweichende Resultate.

1) Kurz vor dem Erscheinen unserer Mitteilung vom April 1912 hat Herr Debye, wie er uns später mitteilte, seine Resultate in der März-Sitzung der Schweizerischen physikalischen Gesellschaft vorgetragen und in dem Arch. de Génève, Mars 1912, S. 256 einen ganz kurzen Bericht publiziert. Ferner beansprucht Herr Natanson auf Grund einer Mitteilung in der Februar-Sitzung der Krakauer Akademie den Gedanken, der den Arbeiten von Herrn Debye und uns selbst zugrunde liegt, zuerst ausgesprochen zu haben. Uns scheint es, daß die Priorität der exakten Formulierung und einer angenäherten Lösung der Aufgabe mit einigen Tagen Herrn Debye zusteht.

2) Erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

3) Ann. d. Phys. (4) **39**, 789, 1912.

mag daran liegen, daß bei regulären Kristallen und den quasi isotropen Metallen das Spektrum des Molekulargitters durch das Spektrum des Kontinuums wirklich gut angenähert wird. Man kann sich aber überzeugen, daß bei anderen Kristallsystemen diese Annäherungsmethode versagt, so daß man auf die Molekularstruktur näher eingehen muß. Dies steht im Einklang damit, daß die spezifische Wärme bei nichtregulären Kristallen durch die zweigliederige empirische Formel von Nernst und Lindemann, welche mit der Debyeschen, abgesehen von ganz tiefen Temperaturen, praktisch übereinstimmt[1]), nicht dargestellt wird, sondern daß dabei die Annahme einer ganzen Anzahl von Atomfrequenzen notwendig wird.

In den folgenden Zeilen wollen wir auf unsere allgemeine Theorie zurückgreifen, indem wir zeigen, wie sich daraus in überaus einfacher Weise der Energieinhalt des festen Körpers bei niedrigen Temperaturen und die von Herrn Debye hervorgehobene Analogie mit dem von schwarzer Strahlung erfüllten Hohlraume ergeben[2]). Am Schluß zeigen wir dann noch, wie man von unserer allgemeinen Formel zu Debyes Annäherungsformel direkt gelangen kann.

Die gemeinsame Grundlage beider Theorien ist die Formel für den Energieinhalt des Mols

$$E = \int_0^{\nu_{\max.}} f(\nu)\, \mathfrak{N}(\nu)\, d\nu, \qquad (1)$$

wobei nach Planck

$$f(\nu) = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \qquad (2)$$

die Energie eines Resonators, $\mathfrak{N}(\nu)\, d\nu$ die Anzahl der im Frequenzintervall $d\nu$ liegenden Eigenschwingungen bedeuten. Herr Debye setzt nach der Theorie des elastischen Kontinuums

$$\mathfrak{N}(\nu) \text{ proportional } \nu^2 \qquad (3)$$

und bestimmt $\nu_{\max.}$ in der Weise, daß

$$\int_0^{\nu_{\max.}} \mathfrak{N}(\nu)\, d\nu = 3N \qquad (4)$$

sei (N = Anzahl der Moleküle pro Mol).

Betrachtet man den Kristall als Punktgitter, so ergibt sich wegen der Dispersion der kurzen Wellen keine einfache Beziehung für die Anzahl der Eigenschwingungen als Funktion der Frequenz. Dagegen erhalten wir ein einfaches und anschauliches Resultat, wenn wir die Eigenschwingungen durch die Phasendifferenzen φ, ψ, χ je zweier in den drei Achsenrichtungen benachbarter Moleküle charakterisieren, oder, was auf dasselbe herauskommt, durch die Wellenlänge λ und die Orientierung der Ebenen gleicher Phase. Alsdann läßt sich für ein beliebiges Bravaissches Raumgitter der folgende Satz beweisen[1]):

In gleiche Phasenbezirke $\Delta\varphi\ \Delta\psi\ \Delta\chi$ fällt die gleiche Anzahl von Eigenschwingungen.

Da φ, ψ, χ zwischen $-\pi$ und π variieren können, so ist das gesamte Spektrum enthalten in dem „Phasenraume", den wir erhalten, wenn wir φ, ψ, χ als rechtwinklige Koordinaten auffassen, und erfüllt einen Würfel von der Kantenlänge 2π. Die genaue Anzahl der Eigenschwingungstripel eines Mols im Phasenbezirk $\Delta\varphi\ \Delta\psi\ \Delta\chi$ ist daher

$$\frac{N}{(2\pi)^3}\, \Delta\varphi\ \Delta\psi\ \Delta\chi. \qquad (5)$$

Für ein Gitter von regulärer Symmetrie und dem Molekularabstand a bestehen zwischen φ, ψ, χ und der Wellenlänge λ die Relationen:

$$\varphi = \frac{2\pi a}{\lambda} p,\ \psi = \frac{2\pi a}{\lambda} q,\ \chi = \frac{2\pi a}{\lambda} r,$$

wobei

$$p^2 + q^2 + r^2 = 1$$

ist. Daher kann man unsern Satz auch folgendermaßen aussprechen:

Die Anzahl der Eigenschwingungstripel, deren Wellenlänge zwischen λ und $\lambda + \Delta\lambda$ und deren Wellennormale im Winkelelement $\Delta\omega$ liegt, ist

$$Na^3\, \frac{1}{\lambda^2}\, \Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right) \Delta\omega. \qquad (6)$$

Man sieht also, daß die Debyesche Formel (3) auch auf das dispergierende Kristallgitter in exakter Weise übertragen werden kann, wenn man nur die Frequenz ν durch die reziproke Wellenlänge $\frac{1}{\lambda}$ ersetzt. (Hierin scheint uns der tiefere Grund des Erfolges der Debyeschen Rechnungsweise zu liegen.)

Eine genaue Ausrechnung der Formel (1) müßte sich nun so gestalten, daß man auf Grund des von uns in der früheren Arbeit[2]) angegebenen Dispersionsgesetzes ν als Funktion der Wellenlänge und der Richtung berechnet,

1) Herr Debye weist (l. c. § 3, S. 805) diese Übereinstimmung auch theoretisch nach und löst somit das Rätsel der von Herrn Lindemann erfundenen „halben" und „anderthalb Quanten".

2) Die nachfolgende Rechnung hat der eine von uns Ende Juli 1912 vor der Physikalischen Gesellschaft in Göttingen vorgetragen. Es war ein merkwürdiges Spiel des Zufalls, daß wir einige Tage später durch einen von Prof. Sommerfeld in Göttingen gehaltenen Vortrag mit Debyes gleichlautenden Resultaten bekannt gemacht wurden.

1) Wir teilen den Beweis in der oben erwähnten, demnächst erscheinenden Arbeit mit.

2) Diese Zeitschr. **13**, 297, 1912, Formel (16).

diesen Wert mit der Anzahl (6) in die Formel (1) einsetzt und dann über alle Wellenlängen und Richtungen des Phasenwürfels integriert.

Wir setzen das Dispersionsgesetz an in der Form:

$$\nu_i = \frac{c_i}{\lambda}, \quad (i = 1, 2, 3), \tag{7}$$

wo die c_i, die Schallgeschwindigkeiten, bestimmte Funktionen von λ und der Wellenrichtung sind; es ergeben sich dabei drei Werte von ν zu jedem λ und jeder Richtung entsprechend den verschiedenen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Dilatations- und Torsionswellen.

Setzt man (6) und (7) in die Formel (1) ein, so erhält man:

$$E = Na^3 h \int\int \sum_{i=1}^{3} \frac{c_i}{h c_i} \frac{1}{\lambda^3} d\left(\frac{1}{\lambda}\right) d\omega. \tag{8}$$

Nimmt man hier die Schallgeschwindigkeiten c_i von der Wellenlänge unabhängig, wie es beim Kontinuum der Fall ist, so ist unsere Formel (8) im wesentlichen äquivalent mit der Formel (6) der Debyeschen Arbeit. Streng richtig ist dieser Ansatz für kleine Temperaturen, da infolge des Baues der Planckschen Formel dann nur große Werte von λ etwas zum Integrale beitragen. Führen wir dann als Integrationsvariable

$$x_i = \frac{h c_i}{k T \lambda} \tag{9}$$

ein, so wird

$$E = Na^3 \frac{k^4}{h^3} T^4 \int \sum_{i=1}^{3} \left(\frac{1}{c_i^3} d\omega \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right). \tag{10}$$

Für kleine T rücken die Integrationsgrenzen $x_{\max.}$ nach (9) ins Unendliche. Setzt man

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15} = 6\alpha, \tag{11}$$

$$\frac{1}{3} \int \left(\sum \frac{1}{c_i^3} \right) d\omega = \frac{4\pi}{c_m^3}, \tag{12}$$

und bedenkt, daß

$$Na^3 = V$$

das Molekularvolumen ist, so erhält man für den Energieinhalt der Volumeinheit den Ausdruck:

$$U = \frac{E}{V} = \frac{3}{2} \frac{48\pi h}{c_m^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \alpha. \tag{13}$$

Bekanntlich hat man für die Energiedichte der schwarzen Strahlung:

$$u = \frac{48\pi h}{c^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \alpha, \tag{14}$$

wo c die Lichtgeschwindigkeit ist (vgl. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, Formel (246), S. 161). Bei niedriger Temperatur gilt also eine der Stefan-Bolzmannschen völlig analoge Formel für die Energiedichte der thermischen Schwingung für einen festen Körper, wobei die Lichtgeschwindigkeit durch die in (12) definierte mittlere Schallgeschwindigkeit zu ersetzen ist. Der Faktor $\frac{3}{2}$ der Formel (13) scheint uns auch wohl begründet, wenn wir uns überlegen, daß der Lichtäther einem inkompressiblen elastischen Medium entspricht, wodurch eine der drei Wellenfortpflanzungsgeschwindigkeiten unendlich wird.

Bei einem anisotropen Medium sind die Schallgeschwindigkeiten von der Richtung abhängig und man hat in (12) über die Wellenfläche zu integrieren. Bei einem isotropen (oder quasiisotropen) Körper darf man setzen:

$$\frac{3}{c_m^3} = \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}; \tag{15}$$

c_l und c_t sind die longitudinale und die transversale Schallgeschwindigkeit.

Durch die Lamé schen Elastizitätskonstanten λ, μ und durch die Dichte ϱ ausgedrückt, wird

$$\left.\begin{aligned} c_l &= \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\varrho}}, \\ c_t &= \sqrt{\frac{\mu}{\varrho}}, \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

so daß mit Hilfe der Formeln (13), (15) und (16) die spezifische Wärme bei niederer Temperatur vollständig durch die Elastizitätskonstanten und die Dichte bestimmt wird.

Die spezifische Atomwärme beträgt nach (13):

$$C_v = \frac{m}{\varrho} \frac{dU}{dT} = 2{,}74 \cdot 10^{10} \frac{m}{\varrho} \left(\frac{T}{c_m}\right)^3 \frac{\text{cal}}{\text{grad}}; \tag{17}$$

(m = Atomgewicht.)

Wir prüfen diese für sehr tiefe Temperaturen gültige Formel zuerst an den quasiisotropen Metallen, bei denen sowohl die Elastizitätskonstanten, als auch die spezifischen Wärmen bekannt sind. Der Berechnung legen wir die folgenden von Voigt gemessenen Werte der Elastizitätskonstanten zugrunde:

	Al	*Cu*	*Ag*	*Pb*
$\lambda + 2\mu$	8070	10250	11030	5630
μ	2450	4000	2960	1500
ϱ	2,6	8,9	10,5	11,3
c_l	5560	3400	3245	2230
c_t	3070	2120	1680	1150
c_m	3421	2318	1881	1288

(Die Schallgeschwindigkeiten haben als Einheit 1 m/sec.) Hieraus berechnen wir C_v nach

der Formel (14) für die tiefsten der von Nernst benutzten Temperaturen und vergleichen die berechneten Werte mit den Nernstschen Beobachtungen[1]). Dann erhalten wir die folgende Tabelle:

	Al		*Cu*		*Ag*	*Pb*
T	32,4	35,1	23,5	27,7	33,4	35 0	23,0
C_v ber.	0,24	0,30	0,20	0,33	0 54	1,81	2,85
C_v beob.	0,25	0,33	0,22	0,32	0,54	1,58	2,96

Die Übereinstimmung bei den Metallen Aluminium und Kupfer zeigt, daß an der Gültigkeit der Formel (17) in der Nähe des absoluten Nullpunktes nicht gezweifelt werden kann[2]). Bei Silber ist der berechnete Wert merklich höher, als der beobachtete, woraus hervorgeht, daß der Gültigkeitsbereich der Formel (17) überschritten ist; es kommt nämlich nicht auf die absolute Kleinheit der Temperatur an, damit das einfache Gesetz schon hervortritt, sondern man darf, wie wir nachher sehen werden, eine Übereinstimmung nur bis zu gewissen Werten von C_v selbst erwarten. Die Abweichung bei Blei liegt im umgekehrten Sinne und läßt sich nicht so verstehen.

Von den regulären Kristallen kommen zur Prüfung unserer Formel (17) nur die Substanzen Steinsalz und Sylvin in Betracht, bei denen sowohl die elastischen Konstanten als auch die spezifischen Wärmen bekannt sind. Doch bietet hier die exakte Berechnung der mittleren Schallgeschwindigkeit c_m einige rechnerische Schwierigkeiten. Für den Fall, daß die Anisotropie des Kristalls nicht allzu beträchtlich ist, läßt sich leicht eine Näherungsformel für c_m angeben, welche der Anisotropie durch Korrektionsglieder zur Formel (15) Rechnung trägt. Man gewinnt diese Formel folgendermaßen:

Seien c_{11}, c_{12}, c_{44} die Elastizitätskonstanten in der Voigtschen Bezeichnung[3]), c eine der Schallgeschwindigkeiten in der Richtung, die durch die Richtungskosinus p, q, r bestimmt ist, ϱ die Dichte. Führt man dann statt c die Größe

$$z = \frac{\varrho\, c^2 - c_{44}}{c_{11} - c_{44}} \tag{18}$$

als Unbekannte ein und setzt

$$C = \frac{c_{44}}{c_{11} - c_{44}}, \quad C' = \frac{c_{12} + c_{44}}{c_{11} - c_{44}}, \quad C'' = c_{11} - c_{44}, \tag{19}$$

so kann man die Wellengleichung schreiben:

$$\begin{vmatrix} p^2 - z & C' p q & C' p r \\ C' q p & q^2 - z & C' q r \\ C' r p & C' r q & r^2 - z \end{vmatrix} = z^2 (z-1) + \varphi(z) = 0, \tag{20}$$

wo

$$\varphi(z) = (1 - C'^2)(q^2 r^2 + r^2 p^2 + p^2 q^2)\, z - (1 - 3C'^2 + 2C'^3) p^2 q^2 r^2. \tag{21}$$

Im Falle der Isotropie ist

$$2 c_{44} = c_{11} - c_{12}, \tag{22}$$

also

$$C' = 1.$$

Ist die Abweichung von der Isotropie nicht beträchtlich, so wird

$$C' - 1 = \varkappa \tag{23}$$

eine kleine Größe sein. Wir vernachlässigen dann alle höheren Potenzen von $\varkappa$, somit auch die Größe

$$1 - 3C'^2 + 2C'^3 = 2\varkappa^3. \tag{24}$$

Im Falle $\varkappa = 0$ ist $\varphi = 0$ und man erhält aus (20) die beiden Wurzeln $z = 0$, $z = 1$, die mit Hilfe von (18) die beiden Schallgeschwindigkeiten c_l, c_t des isotropen Körpers liefern. Ist $\varkappa$ eine kleine Zahl, erhält man durch Entwicklung von z nach $\varkappa$ in der Umgebung von $z = 0$ aus (20) zwei Wurzeln

$$z_1 = 0, \quad z_2 = -2\varkappa (q^2 r^2 + r^2 p^2 + p^2 q^2)$$

und in der Nähe von $z = 1$ die Wurzel:

$$z_3 = 1 + 2\varkappa (q^2 r^2 + r^2 p^2 + p^2 q^2).$$

Bildet man nun mit Hilfe dieser Annäherungswerte aus (18) die drei Schallgeschwindigkeiten, so ergibt sich:

$$\sum_{i=1}^{3} \frac{1}{c_i^3} = \left(\frac{\varrho}{C''}\right)^{3/2} [\{2C^{-3/2} + (C+1)^{-3/2}\} + 3\varkappa (q^2 r^2 + r^2 p^2 + p^2 q^2) \{C^{-5/2} - (C+1)^{-5/2}\}].$$

Integriert man das über die Einheitskugel und bedenkt, daß

$$\int (q^2 r^2 + r^2 p^2 + p^2 q^2)\, d\omega = \frac{4\pi}{5}$$

ist, so erhält man schließlich:

$$\frac{3}{c_m^3} = 4\pi \left(\frac{\varrho}{C''}\right)^{3/2} [\{2C^{-3/2} + (C+1)^{-3/2}\} + \frac{3}{5}\varkappa \{C^{-5/2} - (C+1)^{-5/2}\}].$$

Führen wir hier die den Lamé'schen Parametern entsprechenden Elastizitätskonstanten

$$c_{11} = \lambda + 2\mu, \quad c_{44} = \mu, \quad c_{12} = \mu' \tag{25}$$

ein, so wird

$$C = \frac{\mu}{\lambda + \mu}, \quad C' = \frac{\mu + \mu'}{\lambda + \mu}, \quad C'' = \lambda + \mu; \tag{26}$$

wenn wir ferner zur Abkürzung

1) W. Nernst u. F. A. Lindemann, Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 817, 1911.

2) Diese Übereinstimmung prüft Herr Debye durch Vergleich der einerseits aus den Elastizitätskonstanten und andrerseits aus der spez. Wärme ermittelten Werte der maximalen (Eigen-)Frequenz.

3) Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, § 287.

$$\alpha = \sqrt[3]{1 - \frac{3}{5}\frac{\lambda - \mu'}{\mu}}, \qquad \beta = \sqrt[3]{1 + \frac{3}{5}\frac{\lambda - \mu'}{\lambda + 2\mu}} \tag{27}$$

setzen, so werden die drei Schallgeschwindigkeiten:

$$c_t = \sqrt{\frac{\mu}{\varrho}}, \quad \bar{c}_t = \frac{c_t}{\alpha}, \quad c_l = \frac{1}{\beta}\sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\varrho}}, \tag{28}$$

$$\frac{3}{c_m^3} = \frac{1}{c_t^3} + \frac{1}{\bar{c}_t^3} + \frac{1}{c_l^3}. \tag{29}$$

Die Anwendbarkeit dieser Formel hängt davon ab, ob die Größe

$$\varkappa = C - 1 = \frac{\mu' - \lambda}{\mu + \lambda} = \frac{c_{12} - c_{11} - 2c_{44}}{c_{11} - c_{44}}$$

klein ist gegen Eins. Das ist nun beim Steinsalz einigermaßen der Fall, beim Sylvin aber nicht. Denn nach den Messungen von Voigt ist:

	$c_{11} \cdot 10^{-8}$	$c_{12} \cdot 10^{-8}$	$c_{44} \cdot 10^{-8}$	$\varkappa$
Steinsalz	4,770	1,320	1,294	0,248
Sylvin	3,750	0,198	0,655	0,723

Wir wollen uns daher auf das Steinsalz beschränken. Man findet aus (27), (28), (29):

$$c_m = 2{,}88 \cdot 10^5 \text{ cm/sec}.$$

Für die spezifische Wärme des Steinsalzes ergibt sich:

T	C_v ber.	C_v beob. (Nernst)
25,0	0,28	0,29
28,0	0,39	0,40

Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend. Sobald ein größeres Beobachtungsmaterial vorliegt, wird es darauf ankommen, die mittlere Schallgeschwindigkeit c_m aus (12) genauer zu bestimmen.

Für höhere Temperaturen versagt die Formel (14) aus zwei Gründen; einmal wird dann die Integrationsgrenze $x_{\max.}$ der Formel (10) nicht gleich Unendlich zu setzen sein, andererseits werden auch Werte der Wellenlänge λ in Betracht kommen, für die die Schallgeschwindigkeiten nicht mehr konstant sind, sondern die molekulare Dispersion berücksichtigt werden muß. Infolge des Charakters der Planckschen Funktion kann der zweite Umstand nicht so wesentlich sein wie der erste; die Debyesche Methode kommt nun darauf hinaus, daß man die Abhängigkeit der c_i sowohl von der Wellenlänge als auch von der Richtung vernachlässigt, aber den endlichen Wert von $x_{\max.}$ berücksichtigt. Wir wollen hier noch kurz zeigen, wie man von unserer allgemeinen Formel (10) einfach zu Debyes Formel für einen isotropen Körper gelangen kann.

Die über den Phasenwürfel integrierte Dichte (6) der Eigenschwingungstripel ist gleich der Anzahl N der Moleküle im Mol:

$$N = \int\int N a^3 \frac{1}{\lambda^2}\, d\left(\frac{1}{\lambda}\right) d\omega.$$

Substituiert man hier

$$x = \frac{h c_m}{k T \lambda},$$

wo c_m eine mittlere Schallgeschwindigkeit ist, so erhält man:

$$1 = a^3 \left(\frac{kT}{h}\right)^3 \int \frac{d\omega}{c_m^3} \int_0^{x_{\max.}} x^2\, dx.$$

Für den isotropen Körper ist zunächst a^3 durch $\frac{V}{N}$ zu ersetzen. Ferner ersetzt man die Integration über den Phasenwürfel durch die über eine Kugel mit dem Radius $x_{\max.}$; dann bestimmt sich dieser zu:

$$x_{\max.} = \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi V}\frac{h c_m}{k T}} = \sqrt[3]{\frac{3\varrho}{4\pi m}\frac{h c_m}{k T}}. \tag{30}$$

Setzt man diesen Wert in die obere Grenze jedes der drei Integrale (10) ein und identifiziert c_m mit dem für isotrope Körper geltenden Werte (15), so erhält man für die Energie der Volumeinheit die Debyesche Formel:

$$U = 3kT\left(\frac{4\pi kT}{h c_m}\right)^3 \int_0^{x_{\max.}} \frac{x^3}{e^x - 1}\, dx, \tag{31}$$

wobei in Debyes Bezeichnung:

$$V\frac{4\pi}{c_m^3} = \frac{3N}{\nu_m^3} = VF$$

ist.

Herr Debye hat gezeigt, daß die Formel (31) in Verbindung mit (15) und (30) auch für hohe Temperaturen die Beobachtungen an den quasiisotropen Metallen gut darstellt. Für kleine Temperaturen gilt nach (17) und (30) einfach

$$C_v \text{ proportional } \frac{1}{x_{\max.}^3};$$

woraus hervorgeht, daß die Formel (17) um so genauer gilt, je größer $x_{\max.}$, je kleiner also C_v selbst ist.

Für die anisotropen Körper, wo die Schallgeschwindigkeiten wesentlich von der Richtung abhängen, muß dies Annäherungsverfahren versagen und man wird auf die strenge Formel (10) zurückgreifen müssen.

(Eingegangen 29. November 1912.)

Über Schwingungen nach dem quadratischen Widerstandsgesetz.

Von R. Grammel.

Kürzlich hat Ph. Forchheimer[1]) die Schwingungsvorgänge im Wasserschloß einer Turbinenleitung einer Diskussion unterworfen für den Fall, daß der Widerstand proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit ist; Forchheimer beschränkt sich auf den ersten Ausschlag. Da, wie es scheint, der Schwingungsvorgang für diesen Fall noch nirgends behandelt worden ist[2]), so sollen hier kurz die Ergebnisse der leicht durchzuführenden Rechnung zusammengestellt werden.

Behandelt man den Vorgang eindimensional und bedeutet x die Höhe des Wassers im Schloß über dem Niveau des Stauweihers, so wird sein

$$\frac{d^2x}{dt^2} + kv^2 + 2a^2x = 0. \qquad (1)$$

Dabei ist $v = \frac{dx}{dt}$ die Geschwindigkeit, und es gilt das obere bzw. untere Vorzeichen des Widerstandsfaktors k, wenn das Wasser steigt bzw. fällt.

Die Turbinenleitung werde plötzlich geschlossen, und es sei v_0 die Geschwindigkeit, mit der das Wasser, im Schloß ansteigend, die Höhe Null passiert. Dann ist das erste Integral der Differentialgleichung (1)

$$v = + \frac{a}{k}\sqrt{1 - 2kx + \left(\frac{k^2}{a^2}v_0^2 - 1\right)e^{-2kx}}. \qquad (2)$$

Die Steighöhe x_0 berechnet sich aus

$$0 = 1 - 2kx_0 + \left(\frac{k^2}{a^2}v_0^2 - 1\right)e^{-2kx_0}. \qquad (3)$$

Für die Rückschwingung des Wassers gilt das untere Vorzeichen und das erste Integral wird demnach

$$v = - \frac{a}{k}\sqrt{1 + 2kx - (1 + 2kx_0)e^{-2k(x_0 - x)}}. \qquad (4)$$

Nachdem das Wasser die aus der Gleichung

$$0 = 1 + 2kx_1 - (1 + 2kx_0)\cdot e^{-2k(x_0 - x_1)} \qquad (5)$$

zu ermittelnde Tiefe x_1 erreicht hat, gehorcht seine Steiggeschwindigkeit der Gleichung

$$v = + \frac{a}{k}\sqrt{1 - 2kx - (1 - 2kx_1)e^{+2k(x_1 - x)}} \qquad (6)$$

und sinngemäß weiter.

Theoretisch wiederholt sich der Hin- und Hergang unbeschränkt oft. Bei gegebener Anfangsgeschwindigkeit u in der ursprünglichen Tiefe h berechnet sich nämlich v_0 zu

$$v_0 = + \frac{a}{k}\sqrt{1 + \left(\frac{k^2}{a^2}u^2 - 1 - 2kh\right)e^{-kh}},$$

kann also nicht verschwinden. Wegen (3) kann daher auch x_0, wegen (4) v für $x = 0$ und somit x_1, ebenso x_2 usw. niemals verschwinden. Es folgt das interessante Ergebnis, daß unter der Voraussetzung des quadratischen Widerstandsgesetzes — im Unterschied vom Falle des linearen Widerstandsgesetzes — die Schwingung nicht aperiodisch sein kann.

Das (v^2, x)-Diagramm ist rein konstruktiv zu ermitteln, sobald die Exponentialkurve

$$v^2 = e^{-2kx}$$

gezeichnet vorliegt. Für den ersten Zweig der Diagrammkurve sind die beiden Fälle

$$\frac{k^2}{a^2}v_0^2 \gtrless 1$$

zu unterscheiden. Der ebenfalls realisierbare Grenzfall

$$\frac{k^2}{a^2}v_0^2 = 1$$

ist dadurch bemerkenswert, daß zunächst eine vollkommen gleichförmig verzögerte Aufwärtsbewegung des Wassers eintritt:

$$x = \frac{1}{2k}[1 - (a \cdot t - 1)^2],$$

woraus sich die Steighöhe

$$x_0 = \frac{1}{2k}$$

und die Steigdauer

$$t_0 = \frac{1}{a}$$

berechnet. Daraus folgt dann auch, daß die in (6) und den entsprechend folgenden Gleichungen auftretenden Faktoren $1 - 2kx_1$, $1 + 2kx_2$ ... alle positiv sein müssen.

Endlich stellt man noch fest, daß je die beiden in x_0, x_1; x_2 ... zusammenstoßenden Zweige der Kurve an diesen Punkten gleiche Neigung gegen die Horizontale haben: der Anstieg unmittelbar vor und der Abfall unmittelbar nach der Ruhe verhalten sich völlig gleich.

Das Diagramm ist für die Werte $a = k = \frac{1}{2}$ gezeichnet und zeigt die drei Fälle des ersten Zweiges für bzw. $v_0^2 = 2$, $= 1$, $= \frac{1}{2}$. Die Umkehrpunkte sind unmittelbar abzulesen. —

Das (x, t)-Diagramm läßt sich in einfacher Weise nicht aufzeichnen. (Man könnte es mit Hilfe des Planimeters aus dem (v^2, x)-Diagramm erhalten.) Dagegen gelingt es, die Bewegung für den Fall kleiner Ausschläge bis zu Ende zu diskutieren. Aus leicht ersichtlichen Gründen darf man hierbei die Exponentialreihe nicht mit

1) Zeitschr. d. Ver. D. Ing. **58**, 1291, 1912.

2) Hierauf machte mich Herr Prof. Dr. H. Lorenz aufmerksam, auf dessen Veranlassung und mit dessen Rat die Berechnungen durchgeführt sind.

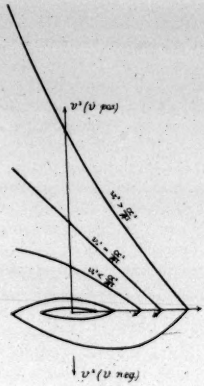


Fig. 1.

dem linearen Gliede abbrechen. Vielmehr wird man statt (5) zu schreiben haben

$$0 = 1 + 2k x_1 - \\ -(1+2k x_0)[1 - 2k x_0 + 2k x_1 + 2k^2 (x_0 - x_1)^2],$$

woraus man findet

$$x_1 = -x_0 \frac{1 - 2k x_0}{1 + 2k x_0} \qquad (7)$$

und entsprechend

$$x_2 = -x_1 \frac{1 + 2k x_1}{1 - 2k x_1} \qquad (8)$$

usw. Statt (4) hat man

$$\frac{dx}{dt} = -\alpha \sqrt{-2(1+2k x_0)(x - x_0)(x - x_1)}. \qquad (9)$$

Setzt man zur Abkürzung

$$S_0 = \frac{x_0 + x_1}{2}, \quad D_0 = \frac{x_0 - x_1}{2},$$

$$B_0 = \frac{1}{\alpha \sqrt{2(1+2k x_0)}},$$

$$S_1 = \frac{x_1 + x_2}{2}, \quad D_1 = \frac{x_1 - x_2}{2},$$

$$B_1 = \frac{1}{\alpha \sqrt{2(1-2k x_1)}}$$

und entsprechend weiter, und rechnet man die Zeit vom ersten Ausschlag x_0 an, so kann man das Ergebnis folgendermaßen zusammenstellen:

Schwingung von $x = x_0$ bis $x = x_1$:

$$\frac{x - S_0}{D_0} = \cos \frac{t}{B_0}, \quad \text{Dauer: } t_0 = B_0 \cdot \pi. \qquad (10)$$

Schwingung von $x = x_1$ bis $x = x_2$:

$$\frac{x - S_1}{D_1} = \cos \frac{t - t_0}{B_1}, \quad \text{Dauer: } t_1 = B_1 \cdot \pi. \qquad (11)$$

Schwingung von $x = x_2$ bis $x = x_3$:

$$\frac{x - S_2}{D_2} = \cos \frac{t - t_0 - t_1}{B_2}, \quad \text{Dauer: } t_2 = B_2 \cdot \pi. \qquad (12)$$

usw. Da $x_0 > -x_1 > x_2 \ldots$ ist, so nimmt die Schwingungsdauer stets ab. Das Diagramm setzt sich aus lauter Sinuskurven—Ästen zusammen, deren Symmetriepunkte um die Strecken S_0, S_1 ... über bzw. unter der t-Achse liegen, in ähnlicher Weise, wie dies von dem Fall der konstanten Reibung her bekannt ist[1]). Doch kann die Bewegung nach (7) und (8) nicht, wie in jenem Fall, erlöschen. Zu der Differentialgleichung (9) und den entsprechenden gehören als Differentialgleichungen zweiter Ordnung

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} + 2\alpha^2 x + 4\alpha^2 k x_0 (x - x_0) &= 0, \\ \frac{d^2x}{dt^2} + 2\alpha^2 x - 4\alpha^2 k x_1 (x - x_1) &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

usw.

Übrigens zeigt es sich, daß die Beschränkung auf die quadratischen Glieder nur dann gute Werte für x_1, x_2 ... t_0, t_1 ... gibt, wenn die Ausschläge schon sehr klein sind. Andernfalls

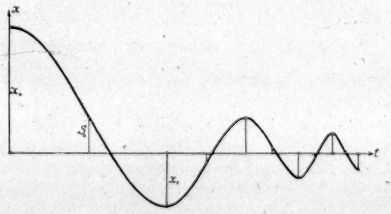


Fig. 2.

können die so erhaltenen Werte von den scharf ermittelten erheblich abweichen. Der Grund ist leicht ersichtlich. Die beiden Kurven

$$\frac{k^2}{\alpha^2} v^2 = 1 + 2k x$$

und

$$\frac{k^2}{\alpha^2} v^2 = (1 + 2k x_0)\, e^{-2k(x_0 - x)}$$

können nämlich sehr schiefe Schnitte haben. Dann leidet das Approximationsverfahren an großer Ungenauigkeit.

Dasselbe folgt auch aus den Gleichungen (13), die zudem zeigen, daß die Übereinstimmung der Approximation mit den scharf berechneten Werten vom Beginn bis zum Ende eines Hin- oder Hergangs ständig geringer wird.

1) Vgl. etwa H. Lorenz, Lehrb. d. techn. Phys. I, S. 173 ff., 1902.

Danzig-Langfuhr, November 1912.

(Eingegangen 25. November 1912.)

Über den Nachweis von spontanen Konzentrationsschwankungen in Lösungen und Gasen.

Von Th. Svedberg.

Wenn wir in einer Lösung vom Volumen v_1, die sich bei konstanter Temperatur befindet, ein kleines Teilvolumen v_2 in Betracht ziehen, so fordert die rein energetische Betrachtungsweise, daß die Konzentration der gelösten Substanz innerhalb v_2 völlig unabhängig von der Zeit sei. Die molekularkinetische Theorie fordert etwas ganz anderes. Wenn die gelöste Substanz wirklich aus diskreten Teilchen, Molekülen, aufgebaut ist, die in unaufhörlicher Bewegung begriffen sind, so folgt daraus mit Notwendigkeit, daß innerhalb des Teilvolumens v_2 bald mehr bald weniger Moleküle sich befinden. Die Konzentration der gelösten Substanz in v_2 kann also nicht unabhängig von der Zeit sein; es müssen innerhalb v_2 spontane zeitliche Konzentrationsschwankungen auftreten. Ganz dasselbe gilt natürlich auch für ein Gas. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß n Moleküle sich innerhalb v_2 befinden, ist, wie v. Smoluchowski gezeigt hat[1]), gleich $\frac{e^{-\nu}\nu^n}{n!}$, wenn ν die mittlere Molekülzahl in v_2 bedeutet. Die relative mittlere Abweichung vom Mittel ν ist folglich gleich $\sqrt{\frac{1}{\nu}}$.

Als ich im Frühjahr 1910 mit dem Studium der spontanen Konzentrationsschwankungen in kolloiden Lösungen beschäftigt war[2]), bekam ich einen sehr lebhaften Eindruck davon, in welch schlagender Weise die atomistische Struktur der Materie und die Molekularbewegung durch den experimentellen Nachweis von spontanen Konzentrationsschwankungen in kristalloiden Lösungen und Gasen zu demonstrieren wäre. Ist ein derartiger Nachweis auch möglich? Ich überlegte die Frage in verschiedener Richtung und kam zu dem Resultate, daß es wenigstens unter Benutzung von radioaktiven Substanzen nicht hoffnungslos erscheint. Da die einzelnen radioaktiven Atome nur im Moment des Zerfalls nachweisbar sind, so ist die Sache nicht so einfach wie bei kolloiden Lösungen. Wir sind nicht imstande, die Momentanwerte der totalen Anzahl radioaktiver Moleküle innerhalb v_2 direkt zu bestimmen. Folgender indirekter Weg scheint jedoch gangbar zu sein. Gesetzt, man habe ein Gefäß, das ein wenig Radium-, Thorium- oder Aktiniumemanation enthält. Ein kleiner Teil der über der flüssigen Phase stehenden Gasphase wird abgetrennt, und die darin enthaltenen Moleküle der Emanation und der Zerfallsprodukte derselben gezählt. Um sämtliche dieser Moleküle zu registrieren, müßte eigentlich das abgetrennte Volumen unendlich lange Zeit beobachtet werden, doch würden für Radium 100 Jahre (oder, wenn man die langsam zerfallenden Produkte vernachlässigt, 1 Monat), für Thorium 100 Stunden, und für Aktinium 250 Minuten genügen. Dann wird wieder ein gleich großes Gasvolumen abgetrennt und beobachtet, dann wieder eins usw., bis in dieser Weise einige Hunderte von „Momentanwerten" erhalten sind. Es ist einleuchtend, daß eine derartige Arbeit mit ziemlich großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden ist, und auch in dem Falle, daß man mit Aktinium arbeitet (was in anderer Hinsicht ungeeignet ist), eine lange Zeit in Anspruch nimmt. Zur Zeit, als ich diese Aufgabe in Angriff nahm, war außerdem keine für diese Zwecke verwendbare automatische Anordnung für die Registrierung von zerfallenden radioaktiven Atomen bekannt. Jetzt ist dank den bewunderungswürdigen Arbeiten Rutherfords die elektrische Registriermethode so vervollkommnet, daß dieselbe auch für den hier behandelten Fall verwendbar scheint. Ich habe auch eine der oben skizzierten analoge Untersuchung geplant und mit der Zusammensetzung der Versuchsanordnung begonnen.

v. Smoluchowski hat vor kurzem vorgeschlagen[1]), daß man nicht die zeitliche, sondern die räumliche Schwankung der Konzentration in einem radioaktiven Gase untersuchen sollte, und zwar so, daß man die totale Anzahl radioaktiver Atome innerhalb der verschiedenen gleich großen Volumteile des Gases bei einem gewissen Zeitpunkte bestimmte. Vom theoretischen Standpunkte aus gesehen ist ja nichts dagegen zu sagen, ebensowenig wie gegen die obige von mir vor langem ersonnene Methode; die experimentellen Schwierigkeiten sind aber in dem v. Smoluchowskischen Falle noch viel größer. Gesetzt, man habe eine gewisse Menge Aktiniumemanation. Dieselbe soll sehr schnell in einige Hunderte gleich große Volumina geteilt werden, und die totale α-Strahlung dieser Volumina unmittelbar und gleichzeitig registriert werden. Dazu sind also erstens einige Hunderte von Registrierapparaten erforderlich, die ein nicht unbedeutendes Kapital repräsentieren, zweitens müßte die Teilung der Emanation so vor sich gehen, daß die totale α-Strahlung unmittelbar

1) Boltzmann-Festschrift, Leipzig 1904, S. 626. Ann. d. Phys. (4) **25**, 205, 1908.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. **73**, 547, 1910; vgl. auch Svedberg u. Inouye, Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 145, 1911, und Svedberg, Die Existenz der Moleküle. Leipzig 1912.

1) Diese Zeitschr. **13**, 1075, 1912.

registriert werden könnte, was kaum ausführbar sein dürfte.

Die von der molekularkinetischen Theorie geforderten spontanen Konzentrationsschwankungen in radioaktiven Lösungen und Gasen können jedoch in viel einfacherer, wenn auch nicht in so direkter Weise, nachgewiesen und gemessen werden. Die von einem Teilvolumen einer größeren Lösungs- oder Gasmasse ausgesandte α-Strahlung muß nämlich, wenn die radioaktive Substanz aus hin und her sich bewegenden diskreten Teilchen zusammengesetzt ist, größere Schwankungen aufweisen als ein festes radioaktives Präparat. Dies schien mir beim Anfang meiner diesbezüglichen Versuche ziemlich selbstverständlich, und die Experimente bestätigten meine Vermutung. Da die Schwankung in der α-Strahlung eines festen radioaktiven Präparats, die eine Folge des unregelmäßigen Zerfalls der radioaktiven Atome ist, von der Molekularbewegung ganz unabhängig ist, so folgerte ich, daß die relative mittlere Abweichung vom Mittel in der Anzahl der in dem Zeitintervall τ innerhalb v_2 zerfallenden Atome ν sich aus der entsprechenden Abweichung infolge des radioaktiven Zerfalls $\sqrt{\frac{1}{\nu}}$[1]) und der Molekularbewegung $\sqrt{\frac{1}{\nu}}$ zu $\sqrt{\frac{2}{\nu}}$ zusammensetzte[2]). Auch die Wahrscheinlichkeit dafür, daß während der Zeit τ n Atome innerhalb v_2 zerfallen, konnte ich unter dieser Voraussetzung ableiten. Die Resultate der bisher mit Poloniumlösung und Radiumemanation angestellten Versuche stimmen mit diesen Formeln gut überein[3]). Das von mir zusammengebrachte experimentelle Material scheint mir recht beweiskräftig zu sein, denn es umfaßt jetzt mehr als 40 Registrierungen, die unter sehr verschiedenen Versuchsbedingungen aufgenommen sind. Ich bin noch damit beschäftigt, Vervollkommnungen in der Apparatur anzubringen, um die Versuchsfehler herabzudrücken, es scheint mir jedoch schon jetzt unzweideutig nachgewiesen, daß die von einem Teilvolumen einer radioaktiven Lösung oder eines radioaktiven Gases emittierte α-Strahlung den von mir formulierten Gesetzen gehorcht.

Wie steht es mit der theoretischen Begründung dieser Gesetze? Darüber habe ich sehr verschiedenartige Urteile gehört: teils daß es selbstverständlich ist, daß die mittlere Abweichung für eine Lösung $\sqrt{2}$ mal größer als für ein festes Präparat sein muß, teils daß diese Abweichung von derjenigen eines festen Präparats nicht verschieden sein kann. Vor kurzem hat v. Smoluchowski, unterstützt von Langevin, in dieser Zeitschrift die Behauptung ausgesprochen, daß die letztere Ansicht die richtige sei[1]). Wenn ich hinzufüge, daß H. A. Lorentz mir gegenüber gesprächsweise ganz dieselbe Ansicht geltend gemacht hat, so wird man wohl geneigt sein, zuzugeben, daß es sich in der Tat so verhalten muß. Unter diesem Umstande würde folgende sehr eigentümliche Situation entstehen. Ich habe auf Grund molekularkinetischer Überlegungen eine Erscheinung vorhergesagt und die Gesetze derselben abgeleitet. Es ist mir gelungen, die neue Erscheinung experimentell nachzuweisen und quantitativ zu studieren. Die experimentellen Werte stimmen mit den theoretischen gut überein. Dann wird von autoritativster Seite nachgewiesen, daß die Theorie der Erscheinung falsch ist, und daß dieselbe überhaupt nicht existieren kann. Eine Erklärung meiner Versuchsresultate wird nicht gegeben, und scheint überhaupt nicht gegeben werden zu können.

Vielleicht gibt es aber eine andere Möglichkeit. Die Geschichte der Wahrscheinlichkeitsrechnung lehrt uns, wie oft die Erscheinungen auch von den hervorragendsten Autoren physikalisch falsch aufgefaßt werden. Möglicherweise liegt hier ein derartiger Fall vor. Folgende Überlegung möge als ein Beitrag zum richtigen Verständnis der von einer radioaktiven Lösung oder einem radioaktiven Gase emittierten α-Strahlung dienen.

Stellen wir uns eine solidifizierte radioaktive Lösung vom Volumen v_1, also ein festes radioaktives Präparat vor. Die darin enthaltenen radioaktiven Atome zerfallen in der Weise, daß der Zeitpunkt des Zerfalls jedes einzelnen Atoms von demjenigen der übrigen und von allen äußeren Umständen völlig unabhängig ist. Der Zerfallsmoment jedes Atoms kann also als prädestiniert angesehen werden. Werden die Zerfallsmomente als Punkte auf der Zeitlinie markiert, so entsteht eine unregelmäßige Reihe in der Weise, daß die Wahrscheinlichkeit für den Zerfall von n Atomen innerhalb eines gewissen Zeitintervalls gleich $\frac{e^{-\nu_1}\nu_1^{\,n}}{n!}$ ist, wenn ν_1 die mittlere Anzahl bedeutet[2]). Es gibt also eine

1) E. v. Schweidler, Prem. Congrès int. pour l'Étude de la Radiologie et de l'Ionisation Liège 1905.

2) Arkiv f. Kemi etc. utg. af K. Svenska Vetensk.-Akad., Stockholm, B. **4**, Nr. 22, 1911.

3) Arkiv f. Kemi etc. utg. af K. Svenska Vetensk.-Akad., Stockholm, B. **4**, Nr. 22, 1911, u. Nr. 25, 1912; Die Existenz der Moleküle. Leipzig 1912.

1) Diese Zeitschr. **13**, 1074—1075, 1912.

2) Die „Halbierungszeit" der in Frage stehenden radioaktiven Substanz wird groß im Vergleich zu dem gewählten Zeitintervall angenommen.

ganz bestimmte Anzahl Atome, die während der Zeit $\tau_1 - \tau_2$ zerfallen. Dieselben sind nicht regelmäßig im Präparat verteilt, sondern so, daß die Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen von n derartigen Atomen in einem Teilvolumen v_2 gleich $\frac{e^{-\nu}\nu^n}{n!}$ ist. Ebenso groß ist auch die Wahrscheinlichkeit dafür, daß innerhalb eines Zeitintervalls von der Größe $\tau_1 - \tau_2 = \tau$ im Volumen v_2 n Atome zerfallen. Die Werte a_1, a_2, a_3 .... mögen die Anzahl der in konsekutiven Intervallen τ zerfallenden Atome bezeichnen. Ganz dieselbe Zahlenreihe a_1, a_2, a_3 .... kann folgenderweise erhalten werden. Man denke sich eine Reihe fester radioaktiver Präparate jedes vom Volumen v_1, in denen während einer Zeit von der Größe τ immer die gleiche Anzahl Atome zerfallen, und zwar beim ersten innerhalb v_2 immer 0, beim zweiten 1, beim dritten 2 usw. Gegen die Existenz eines solchen Systems dürften keine prinzipiellen Bedenken erhoben werden können. Man registriert die zerfallenden Atome, so daß für jedes τ nur ein Präparat berücksichtigt wird, und zwar dasjenige, dessen Nummer mit der Anzahl Atome identisch ist, die während der in Frage stehenden Zeit im Volumen v_2 des ursprünglichen festen Präparats zerfallen. Die mit Hilfe dieses Systems erhaltene Registrierung ist mit derjenigen des festen Präparats identisch, und die solidifizierte Lösung kann also durch dieses System ersetzt werden. Jetzt wird die Solidifikation der Präparate 1, 2, 3 .... (sowie des ursprünglichen festen Präparats) aufgehoben, so daß dieselben nunmehr ein System von radioaktiven Lösungen darstellen. Jede der Lösungen 1, 2, 3 .... besitzt fortwährend die Eigenschaft, daß in gleichen Zeiten in Summa gleichviel Atome zerfallen, infolge der Molekularbewegung werden aber innerhalb v_2 Schwankungen in der Anzahl der während der Zeit τ zerfallenden Atome auftreten. Die normale radioaktive Lösung ist durch dieses System ersetzt. Führen wir nun mit demselben eine ähnliche Registrierung aus wie vor der Aufhebung der Solidifikation. Die Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen der Zahl n innerhalb der von der Lösung Nr. m erzeugte Zahlenreihe ist $\frac{e^{-m}m^n}{n!}$. Der Beitrag, der diese Lösung zur totalen Wahrscheinlichkeit W_n des Systems liefert, ist gleich $\frac{e^{-m}m^n}{n!}$ multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit für die „Tätigkeit" dieser Lösung Nr. m im ganzen System, die gleich $\frac{e^{-\nu}\nu^m}{m!}$ ist. Man bekommt also

$$W_n = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{e^{-m}m^n}{n!} \cdot \frac{e^{-\nu}\nu^m}{m!},$$

oder nach einer Reihe von Transformationen

$$W_n = \frac{e^{\nu}}{n!} \cdot \frac{e^{-\nu}}{\nu^n} \sum_{m=1}^{n} \frac{A_m}{m!} \left(\frac{\nu}{e}\right)^m,$$

wo

$$A_m = m^n - \frac{m}{1!}(m-1)^n + \frac{m(m-1)}{2!}(m-2)^n - \frac{m(m-1)(m-2)}{3!}(m-3)^n + \cdots$$

Daraus ergibt sich die relative mittlere Abweichung zu

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{2}{\nu}}.$$

Wenn nun diese Gesetze, wie die obengenannten Autoren behaupten, für den Atomzerfall (oder der α-Strahlung) einer radioaktiven Lösung oder einem radioaktiven Gase nicht gelten können, so muß in der obigen Überlegung irgendein Fehler stecken. Man wird mir vielleicht den Vorwurf machen, daß die Ersetzung der „normalen" Lösung durch ein System von Lösungen mit „regelmäßigem Atomzerfall" nicht gestattet ist. Ich weiß nicht, ob eine sichere Entscheidung in bezug darauf zu erbringen wäre, es scheint mir jedoch, daß diese Vereinfachung, die ja nur formaler Natur ist, ebenso legitim sein kann, wie viele analoge Kunstgriffe der mathematischen Physik.

Ist zurzeit die Möglichkeit vorhanden, spontane Konzentrationsschwankungen auch bei anderen Stoffen als den radioaktiven nachzuweisen? Um diese Frage zu beantworten, habe ich seit 1910 mehrere Versuche ausgeführt. Da die Resultate derselben bisher nur in Form von Vorträgen veröffentlicht worden sind, so wird es vielleicht von Nutzen sein, hier einen kurzen Bericht darüber zu erstatten. Oktober 1910 registrierte ich photographisch die eventuellen zeitlichen Schwankungen in der Lichtabsorption eines kleinen Teilvolumens einer Pikrinsäurelösung von der Konzentration $1 \cdot 10^{-3}$ $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ und zwar mit negativem Resultat. Kurz darnach versuchte ich Schwankungen in der von 40 μ^3 einer $1 \cdot 10^{-8}$ normalen Fluoreszinlösung emittierten Lichtes unter Verwendung des Siedentopf-Zsigmondyschen Ultramikroskops in verschiedener Weise festzustellen, jedoch ohne Erfolg. Da es mit Schwierigkeiten verbunden ist, eine absolute Dunkelfeldbeleuchtung zu erreichen, die Empfindlichkeit des Auges für die in Frage stehende Erscheinung jedoch davon in hohem Grade

abhängig ist, so benutzte ich später (1911—1912) eine andere Versuchsanordnung. Das Licht einer Quarzglasquecksilberlampe (220 Volt, 3,5 Ampere) wurde mit Hilfe einer Quarzlinse parallel gemacht, passierte dann ein *U-V*-Filter von Zeiß, und wurde schließlich durch einen aus Bergkristall hergestellten Paraboloidkondensor von Zeiß in die fluoreszierende Lösung hineingeworfen. Dieselbe befand sich in dünner Schicht (4 μ) zwischen zwei Platten aus geschmolzenem Quarz (Objektkammer für Dunkelfeldbeleuchtung von Zeiß), und konnte durch ein Mikroskop (Apochromatspezialobjektiv 3 mm Zeiß und Kompensationsokular Nr. 18) beobachtet werden. Der Paraboloidkondensor gibt schon an und für sich eine ziemlich gute Dunkelfeldbeleuchtung, und da in diesem Falle das sichtbare Licht durch das *U-V*-Filter fast vollständig unterdrückt ist, so erscheint das Gesichtsfeld des Mikroskops, wenn als Präparat eine nicht fluoreszierende Substanz, wie Wasser, benutzt wird, auch für gut ausgeruhte Augen vollkommen dunkel[1]). Es wurden mehrere Versuchsreihen mit Lösungen von Fluoreszin in Wasser und Rhodamin in Äthylalkohol gemacht. Bei Fluoreszin war eine Lichtwirkung in $5 \cdot 10^{-7}$ normaler Lösung, bei Rhodamin in $1 \cdot 10^{-7}$ normaler Lösung noch eben sichtbar. Bei der Verdünnung $1 \cdot 10^{-7}$ sollte auf 1 μ^3 im Mittel 60 Moleküle sich befinden. Da bei meiner Versuchsanordnung 1 μ^3 im Präparat 0,75 qmm im Gesichtsfeld des Mikroskops entspricht, so scheint es, daß wir hier imstande sind, die Wirkung von nur 60 Molekülen zu beobachten, und da die mittlere Schwankung dabei etwa 13 Proz. beträgt, so müßten auch deutlich sichtbare spontane Konzentrationsschwankungen auftreten. Davon war aber trotz wiederholter sorgfältiger Beobachtung nichts zu sehen. Zweierlei Erklärungen sind denkbar. Es ist möglich, daß wir bei dem obigen Versuch nicht die Lichtwirkung von 60 Rhodaminmolekülen beobachten, sondern nur diejenige der viel größeren Anzahl, die infolge der Dauerhaftigkeit der Lichteindrücke auf die Netzhaut des Auges bei kontinuierlicher Beobachtung auf einmal wahrgenommen werden können. Die Erklärung kann auch in der von den neueren optischen Theorien angedeuteten diskontinuierlichen Emission des Lichtes gesucht werden. Wenn jedes Rhodaminmolekül sein Fluoreszenzlicht quantenhaft, d. h. in Form von kleinen Lichtblitzen aussendet und die Moleküle sich rasch bewegen, so ist es nicht mehr die kleinste sichtbare Molekülzahl, sondern die entsprechende Zahl der Lichtblitze, welche für die Schwankung im Fluoreszenzlicht maßgebend ist, und diese Zahl dürfte viel größer als 60 sein. So ergibt sich in diesem Falle die Nichtbeobachtbarkeit von Schwankungen als eine Konsequenz der Lichtquantenhypothese. Durch Herabsetzung der Geschwindigkeit der Molekularbewegung wäre es vielleicht möglich zu bewirken, daß die Anzahl der von einem Molekül an einem gewissen Punkte ausgesandten Lichtquanten hinreichend groß wäre, um in dem Auge des Beobachters einen Lichteindruck zu verursachen, in diesem Falle würden aber die Schwankungen in so langsamem Tempo auftreten, daß es fraglich ist, ob dieselben wahrgenommen werden könnten. Ich habe durch Vergrößerung der Viskosität des Lösungsmittels versucht, die Bewegung der Rhodaminmoleküle zu verlangsamen. Die benutzten viskosen Lösungsmittel: Glyzerin, Traubenzucker- und Rohrzuckerlösung, untergekühlter geschmolzener Rohrzucker und Gelatine, fluoreszierten so stark, daß sie die Wirkung des Rhodamins verdeckten. Stark gekühlter Äthylalkohol wäre vielleicht besser, ich habe diese Möglichkeit jedoch nicht geprüft. Man könnte auch die Molekularbewegung durch sehr energische Kühlung (flüssiger Wasserstoff oder Helium) direkt verlangsamen, es scheint mir aber zweifelhaft, ob es gelingen würde, eine lösliche Substanz aufzufinden, die bei dieser Temperatur hinreichend stark fluoresziert.

Wenn es auch nicht gelingt, die Schwankung im Fluoreszenzlicht direkt zu sehen, so könnte man vielleicht durch sehr lange dauernde Beobachtung einige der sicherlich bisweilen zufällig auftretenden, aber sehr seltenen großen Anhäufungen von Lichtblitzen entdecken, ja möglicherweise sogar deren Häufigkeit bestimmen. Dieses Prinzip läßt sich natürlich auf die Beobachtung jeder anderen Eigenschaft ausdehnen. Gesetzt, man habe eine Lösung eines Stoffes vom Molekulargewicht 1000. Ein Molekül dieses Stoffes wiegt $\frac{1}{6} \cdot 10^{-20}$ g. Setzen wir die kleinste mit einer hochempfindlichen Mikrowage beobachtbare Masse zu 10^{-9} g, so repräsentiert dies in unserem Falle $6 \cdot 10^{11}$ Moleküle. Teilen wir die Lösung z. B. durch Abtropfen in kleine Volumina, die im Mittel diese Anzahl Moleküle der gelösten Substanz enthalten, so ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von doppelt so vielen Molekülen in einem Tropfen gleich $\frac{e^{-6 \cdot 10^{11}} (6 \cdot 10^{11})^{12 \cdot 10^{11}}}{12 \cdot 10^{11}!}$ oder etwa $10^{-10^{11}}$. Ist der Schwellenwert für die Beobachtbarkeit einer Eigenschaft 1000 Moleküle, so ist die Wahr-

1) Die Apparatur war so angeordnet, daß in dem vollständig verdunkelten Beobachtungszimmer nur das Mikroskop aufgestellt war. Das ultraviolette Licht gelangte durch ein in der Wand gebohrtes Loch zum Präparat.

scheinlichkeit für das Auftreten der doppelten Anzahl etwa 10^{-170}. Auch in diesem letzteren relativ günstigen Falle würde es also wahrscheinlich eine ungeheure Zeit dauern, bis eine beobachtbare Veränderung in der Molekülzahl auftrete.

Es scheint also, daß es bei dem jetzigen Stand der experimentellen Forschung kaum möglich ist, spontane Konzentrationsschwankungen in anderen als radioaktiven Lösungen oder Gasen nachzuweisen.

Upsala, Chemisches Universitätslaboratorium, November 1912.

(Eingegangen 16. November 1912.)

Über den Zusammenhang der Formeln für die Massen mit den Raumzeitauffassungen.

Von Jun Ishiwara.

In seinen vor einiger Zeit veröffentlichten Arbeiten[1]) hat Ph. Frank auf Grund rein dynamisch-energetischer Auffassungen die Formeln für die longitudinale und transversale Masse eines materiellen Systems abgeleitet, welche genau mit denen der Relativitätstheorie übereinstimmen. Dabei fügte er nämlich zu den von Abraham dargestellten Gleichungen für die longitudinale Masse m_s und die transversale m_r:

$$\left.\begin{aligned} m_s &= \frac{\mathfrak{F}_s}{\dot{\mathfrak{v}}_s} = \frac{d\,\mathfrak{G}}{d\,\mathfrak{v}}, \\ m_r &= \frac{\mathfrak{F}_r}{\dot{\mathfrak{v}}_r} = \frac{\mathfrak{G}}{\mathfrak{v}}, \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

und dem Energieprinzip:

$$(\mathfrak{v}\mathfrak{F}) = \left(\mathfrak{v}\frac{d\mathfrak{G}}{dt}\right) = \frac{dW}{dt}, \qquad (2)$$

($\mathfrak{F}$ = äußere Kraft, $\mathfrak{F}_s$ = deren longitudinale, $\mathfrak{F}_r$ = deren transversale Komponente, $\mathfrak{G}$ = die Bewegungsgröße, W = die kinetische Energie, $\mathfrak{v}$ = die Geschwindigkeit, $\dot{\mathfrak{v}}_s$ = die longitudinale, $\dot{\mathfrak{v}}_r$ = die transversale Beschleunigung), noch als die erforderliche vierte Beziehung eine neue Bedeutung des Trägheitswiderstandes hinzu, welche er durch eine Verallgemeinerung des Duhemschen Axioms erhalten hat. Unter diesem letzten Axiom ist darin verstanden: „Die Arbeit, die geleistet werden muß, um einen Körper, der schon eine Geschwindigkeit u in einer bestimmten Richtung hat, eine Zusatzgeschwindigkeit v in einer zur ursprünglichen senkrechten Richtung zu erteilen, ist genau gleich der Arbeit, die geleistet werden muß, um denselben aus der Ruhe auf die Geschwindigkeit v zu bringen". Anstatt dieses Axioms postulierte er nun, daß das Verhältnis der beiden genannten Arbeiten, das er als „das Verhältnis des Trägheitswiderstandes bei transversaler Beschleunigung zu demjenigen bei Beschleunigung aus der Ruhe" bezeichnen möchte, direkt dem Verhältnis der transversalen Masse bei der Geschwindigkeit u zur Ruhmasse gleich ist.

Man muß indessen sorgfältig beachten, daß durch die Aussage Franks dem Ausdruck „Trägheitswiderstand" eine völlig andere Bedeutung verliehen ist, als die, die bisher in der Mechanik üblich gewesen ist, und daß zugleich den Massen, die als Trägheitswiderstände in eigentlichem Sinne (d. h. als die Verhältnisse der Kraftkomponenten zu den entsprechenden Beschleunigungen) vollkommen durch die beiden Gleichungen (1) definiert sind, ein neuer Zusatzbegriff beigefügt wird[1]). In der Tat hat Frank auch denselben als einen energetischen Massenbegriff einführen wollen. Um jedoch der Möglichkeit eines Mißverständnisses vorzubeugen, möchte ich mir erlauben, zu erklären, daß, wenn Herr Frank auch gesagt hat[2]):

„Das Verhältnis dieser beiden Arbeiten ist das Verhältnis des Trägheitswiderstandes bei transversaler Beschleunigung zum Trägheitswiderstande bei Beschleunigung aus der Ruhe.... Wenn wir den energetischen Massenbegriff zugrunde legen, ist nun dieses Verhältnis nichts anderes als das Verhältnis der transversalen zur Ruhmasse";

man dennoch immer bemerken muß, daß diese Aussage nie notwendig aus dem früher in der Mechanik exakt angestellten Massenbegriff folgt, sondern daß sie überhaupt eine gänzlich davon unabhängige Ergänzungsannahme ist.

Ich will jedoch damit nicht verkennen, daß die Franksche Annahme so elegant gemacht ist, daß alle in der erst mit Hilfe der Elektrodynamik ausgebildeten Relativitätsmechanik charakteristischen Beziehungen überhaupt aus ihr allein gefolgert werden können. Höchst interessant scheint mir noch einstweilen, daß sie sogar die in der Relativitätstheorie erforderliche kinematische Beziehung, d. h. das Einsteinsche Gesetz für die Zusammensetzung von zueinander senkrechten Geschwindigkeiten enthält, während das Duhemsche Axiom wohl nur mit der Parallelogrammregel für die Geschwindigkeitsaddition verträglich ist. Es kann daher mit Recht behauptet werden, daß die Franksche

1) Ph. Frank, diese Zeitschr. **12**, 1112, 1114, 1911; Ann. d. Phys. (4) **39**, 693, 1912.

1) Daß das Verhältnis der beiden genannten Arbeiten von dem Werte der Zusatzgeschwindigkeit v völlig unabhängig ist, muß eine besondere Annahme sein.

2) Ph. Frank, Ann. d. Phys. l. c.

Annahme nicht mit der Raumzeitauffassung der klassischen Mechanik, sondern nur ausschließlich mit der der Relativitätstheorie vereinbar ist. Es ist also auch eine nicht zu widerlegende Tatsache, daß diese Annahme in Anbetracht dieses Punktes schon die Grenze der reinen Dynamik überschreitet und einigermaßen einen metaphysischen Charakter hat, etwa so, wie in der Einsteinschen Relativitätstheorie das Postulat der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit[1]) notwendig die Lorentztransformation zur Folge hat.

Indem ich mich aber nun auf einen anderen Standpunkt stellen möchte, halte ich es jedenfalls für sehr bedenklich, ob ein physikalisches Gesetz, das eigentlich ein Ausdruck der zwischen passend definierten Größen bestehenden Erfahrungstatsache ist, die bei einer Ausführung der physikalischen Erfahrung zuvor zur Verfügung zu stellende Raumzeitauffassung irgendwie beeinflussen kann[2]). Ich möchte daher die Franksche Annahme, trotz ihrer hohen Eleganz, doch lieber nicht beibehalten, sondern möchte eine andere, rein dynamische Beziehung aufsuchen, die also von einer speziellen Raumzeitauffassung unabhängig ist, aber unter Einführung einer gewissen möglichen Raumzeitauffassung sofort die erforderlichen Gleichungen zur Bestimmung der entsprechenden Ausdrücke der dynamischen Größen liefern kann. Damit erziele ich zugleich die Erkenntnis, wie eng jede Raumzeitauffassung mit den ihr entsprechenden Ausdrücken der dynamischen Größen zusammenhängt. Denn es dürfte gewiß auch ein wichtiges, gründliches Problem der theoretischen Physik sein, zu untersuchen, welche Vorteile jede philosophisch mögliche Raumzeitauffassung für die Beschreibung aller Naturerscheinungen bietet.

Die Beziehung, die ich hier zu dem geschilderten Zwecke formulieren will, wird geliefert aus dem Energieprinzip und dem Satz der Invarianz der „Aktion" gegenüber der Raumzeittransformation. Dieser letztere Satz darf neben dem Satze der Invarianz der Entropie wohl allgemeine Bedeutung beanspruchen.

Es sei zunächst im Raume ein Bezugssystem Σ gegeben, in bezug auf das wir das mechanische Verhalten eines Körpers beschreiben sollen. In einem Zeitmoment t denken wir uns ein zweites Bezugssystem Σ', welches sich mit einer derartigen konstanten Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ bewegt, welche Größe und Richtung nach genau der augenblicklichen Geschwindigkeit des Körpers zur Zeit t gleich ist. Der Kürze halber wollen wir das System Σ ruhendes, und das System Σ' mitbewegtes nennen. Nach dem Relativitätsprinzip sind die beiden Systeme gleichberechtigt.

Bei einer unendlich kleinen virtuellen Verschiebung $\delta\mathfrak{r}$ wird nun auf den Körper von einer Kraft $\mathfrak{F}$ eine Arbeit $(\mathfrak{F}\delta\mathfrak{r})$ geleistet. Dieser Verschiebung im ruhenden System soll eine Verschiebung $\delta\mathfrak{r}'$ im mitbewegten System entsprechen. Dann kommt dem mitbewegten Beobachter eine von der ihm erscheinenden Kraft $\mathfrak{F}'$ geleistete Arbeitsmenge $(\mathfrak{F}'\delta\mathfrak{r}')$ in Betracht. Ist die Verschiebung des Körpers aber speziell eine Fortsetzung seiner Bewegung mit derselben Geschwindigkeit wie $\mathfrak{v}$, wobei während der Zeit δt eine Arbeit $(\mathfrak{F}\mathfrak{v})\delta t$ geleistet wird, so wird keine Verschiebung und daher auch keine Arbeitsleistung im System Σ' stattfinden. Wir sehen hieraus ein, daß im allgemeinen Falle die virtuelle Arbeit $(\mathfrak{F}'\delta\mathfrak{r}')$ im mitbewegten System dem Überschuß der Arbeit $(\mathfrak{F}\delta\mathfrak{r})$ über die $(\mathfrak{F}\mathfrak{v})\delta t$ entsprechen muß.

Andererseits können wir aus dem Satz der Invarianz der Aktion gegenüber der Raumzeittransformation ziehen, daß die zeitlichen Integrale der beiden Arbeitsmengen, die in zwei gleichberechtigten Systemen einander entsprechen sollen, auch numerisch einander gleich sind. Mit Rücksicht hierauf schließen wir die Beziehung:

$$\int(\mathfrak{F}'\delta\mathfrak{r}')dt' = \int(\mathfrak{F}\delta\mathfrak{r})dt - \int(\mathfrak{F}\mathfrak{v})\delta t dt, \quad (3)$$

wo dt und dt' die Zeitintervalle in Σ und Σ' sind, während deren die virtuellen Verschiebungen stattfinden sollen. In Worten lautet sie nämlich:

Der Überschuß des Zeitintegrals der Arbeit, die im ruhenden System von einer Kraft bei einer beliebigen unendlich kleinen virtuellen Verschiebung des Körpers auf denselben geleistet wird, über dasjenige der im mitbewegten System gemessenen Arbeit ist gleich dem Zeitintegral der Arbeit, die im ruhenden System von derselben Kraft bei konstant gehaltener Geschwindigkeit während derselben Zeit geleistet wird.

1) Dasselbe ist inhaltlich äquivalent der Annahme der Existenz einer endlichen Geschwindigkeit, welche bei der Raumzeittransformation auf sich selbst transformiert wird. Diese Annahme ist aber offenbar von rein kinematischer Natur.

2) In dieser Hinsicht möchte ich mir das oben erwähnte Postulat der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit auch nicht als ein durch rein physikalische Erfahrung nachweisbares Gesetz, sondern lediglich als ein apriorisch angestelltes, metaphysisches Postulat vorstellen, dessen hypothetischer Wert überhaupt nur durch metaphysische Gedankenerfahrung über Raum und Zeit selber oder durch Verständlichkeit seiner logischen Konsequenzen beurteilt werden muß. Vgl. den Schluß des von mir veröffentlichten Berichts über die Relativitätstheorie im Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **9**, 647, 1912.

Wir wollen uns noch zunächst den speziellen Fall denken, worin die Kraft $\mathfrak{F}$ und also die Kraft $\mathfrak{F}'$ unter die Richtung von $\mathfrak{v}$ fällt. Indem wir die absoluten Beträge der betreffenden Kräfte und die in dieselbe Richtung fallenden Komponenten der Verschiebungen durch den Index s kennzeichnen, können wir jetzt die Gleichung (3) so schreiben:

$$\begin{aligned} \int \mathfrak{F}_s' \delta \mathfrak{r}_s' dt' &= \int \mathfrak{F}_s \delta \mathfrak{r}_s dt - \int \mathfrak{F}_s \mathfrak{v}\, \delta t dt \\ &= \int \mathfrak{F}_s (\delta \mathfrak{r}_s - \mathfrak{v}\, \delta t) dt. \end{aligned} \qquad (3a)$$

Die weitere Betrachtung des Falles, in dem die äußere Kraft $\mathfrak{F}$ rein transversal ist, liefert

$$\int \mathfrak{F}_r' \delta \mathfrak{r}_r' dt' = \int \mathfrak{F}_r \delta \mathfrak{r}_r dt, \qquad (3b)$$

wobei $\mathfrak{F}_r$ und $\mathfrak{F}_r'$ die absoluten Beträge der dabei in den beiden Systemen erscheinenden Kräfte, $\delta \mathfrak{r}_r$ und $\delta \mathfrak{r}_r'$ die in die Kraftrichtung fallenden Komponenten der Verschiebungen sind.

Die Gleichungen (3a) und (3b) geben die Transformationsformeln für die Kraft an, sobald die Raumzeittransformation bekannt ist.

Die klassische Raumzeitauffassung beansprucht nun, daß für die Raumzeitkoordinaten die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \delta \mathfrak{r}_s' &= \delta \mathfrak{r}_s - \mathfrak{v}\, \delta t, \quad \delta \mathfrak{r}_r' = \delta \mathfrak{r}_r, \\ dt' &= dt \end{aligned}\right\} \qquad (4a)$$

bestehen, und für die Beschleunigungen

$$\dot{\mathfrak{v}}_s' = \dot{\mathfrak{v}}_s, \quad \dot{\mathfrak{v}}_r' = \dot{\mathfrak{v}}_r. \qquad (4b)$$

Es wird aus (3a) und (3b) nach (4a) gefolgert:

$$\mathfrak{F}_s' = \mathfrak{F}_s, \quad \mathfrak{F}_r' = \mathfrak{F}_r. \qquad (5)$$

Die longitudinale und transversale Masse werden durch (1) bestimmt. Wir können noch m_0 als die Ruhmasse des Körpers folgendermaßen definieren:

$$m_0 = \frac{\mathfrak{F}_s'}{\dot{\mathfrak{v}}_s'} = \frac{\mathfrak{F}_r'}{\dot{\mathfrak{v}}_r'}. \qquad (1a)$$

Die beiden Quotienten müssen natürlich einander gleich sein.

Somit erhalten wir aus (1), (1a), (4b) und (5)

$$m_s = m_r = m_0. \qquad (6)$$

Nach der neurelativistischen Raumzeitauffassung bestehen dagegen statt (4a, b) die folgenden kinematischen Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} \delta \mathfrak{r}_s' &= \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{|\mathfrak{v}|^2}{c^2}}} (\delta \mathfrak{r}_s - \mathfrak{v}\, \delta t), \\ \delta \mathfrak{r}_r' &= \delta \mathfrak{r}_r, \\ dt' &= \sqrt{1 - \frac{|\mathfrak{v}|^2}{c^2}}\, dt; \end{aligned}\right\} \qquad (7a)$$

$$\dot{\mathfrak{v}}_s' = \frac{\dot{\mathfrak{v}}_s}{\left(1 - \frac{|\mathfrak{v}|^2}{c^2}\right)^{3/2}}, \quad \dot{\mathfrak{v}}_r' = \frac{\dot{\mathfrak{v}}_r}{1 - \frac{|\mathfrak{v}|^2}{c^2}}. \qquad (7b)$$

c ist die Lichtgeschwindigkeit.

Mit Hilfe dieser Beziehungen kann man aus (3a) und (3b) ableiten:

$$\mathfrak{F}_s' = \mathfrak{F}_s, \quad \mathfrak{F}_r' = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{|\mathfrak{v}|^2}{c^2}}} \mathfrak{F}_r, \qquad (8)$$

und daher wird wegen (1), (1a) und (7b):

$$\left.\begin{aligned} m_s &= \frac{m_0}{\left(1 - \frac{|\mathfrak{v}|^2}{c^2}\right)^{3/2}}, \\ m_r &= \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{|\mathfrak{v}|^2}{c^2}}}. \end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

Ich bin jetzt der Ansicht, daß es rationeller sein dürfte, die Massenformeln aus dem hier formulierten allgemeineren Satze zusammen mit jedem speziellen kinematischen Gleichungssystem abzuleiten, als dieselben aus dem Duhemschen oder aus dem Frankschen Satze zu folgern. Der letztere Satz ist jedenfalls meiner Ansicht nach zu künstlich aufgestellt.

Am Schlusse wollen wir noch erklären: Sobald die Gültigkeit des hier formulierten Satzes nicht bezweifelt wird, so muß man sich für berechtigt halten, anzunehmen, daß die klassische Mechanik notwendig die Äquivalenz der longitudinalen und transversalen Masse mit der Ruhmasse ergibt, und daß dagegen eine Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit erst unter Einführung zu einer von der klassischen abweichenden Raumzeitauffassung hergeleitet werden kann.

Dasselbe muß ebenso für die Masse eines Elektrons gelten, wenn man dabei noch das Relativitätsprinzip[1]) aufrecht erhalten will. Daß man indessen schon in der Lorentz-Abrahamschen Elektrodynamik, worin die klassische Kinematik als gültig angenommen ist, die Abhängigkeit der Masse des Elektrons von der Geschwindigkeit bekommen hat, rührt hauptsächlich von der Annahme des absolut ruhenden Äthers her, welche mit dem Relativitätsprinzip der Mechanik unvereinbar ist[2]).

1) Darunter verstehe ich hier das Prinzip, das die Gleichwertigkeit zweier gegeneinander gleichmäßig bewegten Systeme fordert. Der Satz der Invarianz der Aktion darf wohl als eine der Hauptfolgerungen hervorgehoben werden.

2) Die Beziehung $|\mathfrak{G}| = \frac{S}{c^2}$ (S sei der Energiestrom), woraus Frank (l. c.) ebenso die Massenformeln (9) ableiten konnte, gilt nur in der durch den absolut ruhenden Äther bestimmten Elektrodynamik und in der Einsteinschen Relativitätselektrodynamik. Es ist zu beachten, daß aus dieser Beziehung, die Abraham ebenso in seiner Elektrodynamik (Theorie d. Elektrizität II, Leipzig 1908) aufrecht erhält, nach dem Verfahren Franks die Abrahamschen Massenformeln nicht folgen. Hiernach sieht man

In der Tat müßte man die Masse des Elektrons überhaupt als konstant erhalten, sofern man sich an die klassische Raumzeitauffassung und das Relativitätsprinzip hält. Ich interessiere mich besonders für dieses Verhältnis. Eine Elektrodynamik, die gerade eine solche einfache Beziehung erfüllt, soll später auch aufgestellt werden[1]). Über die Kaufmann-Bucherer-Hupkaschen Erfahrungen werde dabei natürlich eine andere Erläuterung gestattet.

ein, daß diese Beziehung nur mit der neurelativistischen Raumzeitauffassung, aber nicht mit der klassischen Kinematik (wenigstens ohne Annahme der Lorentzkontraktion) vereinbar sein kann.

1) In einer späteren Veröffentlichung werde ich den Versuch einer solchen Elektrodynamik mitteilen.

Berlin, 23. November 1912

(Eingegangen 26. November 1912.)

Zur Elektrochemie äußerst verdünnter Lösungen, insbesondere radioaktiver Stoffe.

Von Karl F. Herzfeld.

G. v. Hevesy[1]) hat sich mit der Elektrolyse äußerst verdünnter radioaktiver Stoffe beschäftigt und ist dabei zu sehr interessanten Resultaten gekommen. Er taucht eine Metallplatte in eine Lösung eines ihrer Salze und stellt so ein bestimmtes Potential her. In dieser Lösung befindet sich gleichzeitig eine Mischung zweier radioaktiver Substanzen in bestimmtem Verhältnis, dem des radioaktiven Gleichgewichts. Dann lassen sich die Resultate so aussprechen:

I. Das Mengenverhältnis der abgeschiedenen Substanzen hängt nur vom Potential, nicht von den absoluten Mengen ab[2]).

II. Dieser Zusammenhang ist durch eine Kurve von folgender[3]) Form gegeben:

Hevesy macht stets die wohl selbstverständliche Annahme, daß das Potential Metallplatte/Metallsalzlösung durch die vorhandenen minimalen Mengen der radioaktiven Stoffe (von der Größenordnung 10^{-14} g im Maximum) nicht geändert wird.

Zur Deutung der Kurvenform, besonders des Inflexionspunktes, versucht Hevesy drei Erklärungen, ohne sie ganz auszuführen. Hier soll nun gezeigt werden, daß schon die Deutung von I. mit Hilfe der Nernstschen Formel nicht

1) Phil. Mag. 23, 628, 1912; diese Zeitschr. **13**, 715, 1912.

2) Auf das Überraschende dieses Resultats wurde ich von Herrn Dr. F. Paneth aufmerksam gemacht, dem ich dafür zu großem Dank verpflichtet bin.

3) l. c., Fig. 4 und 5.

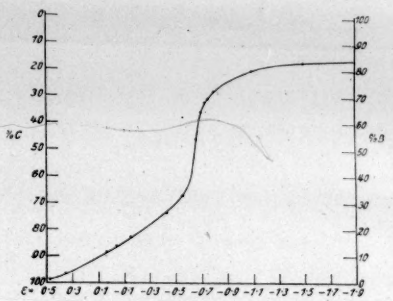


Fig. 1.

gelingt, daß aber eine physikalisch sehr plausible Modifikation nicht nur I. deutet, sondern auch die Kurvenform qualitativ wenigstens wiedergibt.

Die Nernstsche Formel lautet:

$$E = RT \lg \frac{P}{p}. \qquad (1)$$

Dabei ist E das Kathodenpotential, P der Lösungsdruck des Metalls, p der osmotische Druck seiner Ionen in der Lösung. Bei den Versuchsbedingungen von Hevesy ist nun E durch das Metall und seine Lösung gegeben (unter der vorhin erwähnten Annahme, daß durch die radioaktiven Zusätze nichts daran geändert wird), von jeder radioaktiven Substanz wird sich so viel ausscheiden, bis gerade der osmotische Druck der zurückbleibenden Menge obiger Gleichung genügt. Denn man kann sie ja so deuten, daß im Gleichgewichtszustand die durch den Lösungsdruck P in Lösung getriebene Ionenzahl gleich der in der gleichen Zeit durch p und E herausgedrängten Zahl ist. Dabei nehmen wir an, daß die beiden Komponenten einander infolge ihrer kleinen Menge nicht stören. Bezeichnen wir noch die beiden Komponenten mit B und C (RaB und C, ThB und C, $ActB$ und C) und die zu ihnen gehörigen Größen mit den entsprechenden Indizes, so gilt

$$E = RT \lg \frac{P_B}{p_B} \quad \text{und} \quad E = RT \lg \frac{P_C}{p_C}. \qquad (2)$$

Nun habe die anfangs in Lösung befindliche Menge den Druck p^0, der ausgeschiedenen Menge entspreche der Druck π. Dann ist

$$p = p^0 - \pi.$$

Ferner sei

$$p_B{}^0 = a p_C{}^0.$$

Dann erhalten wir aus (2)

$$\frac{P_B}{p_B{}^0 - \pi_B} = \frac{P_C}{p_C{}^0 - \pi_C},$$

$$p_B^0 - \frac{P_B}{P_C} p_C^0 = \pi_B - \frac{P_B}{P_C}\pi_C,$$

und daraus

$$\left(a - \frac{P_B}{P_C}\right) p_C^0 = \pi_B - \frac{P_B}{P_C}\pi_C.$$

Setzen wir nun in

$$E = RT \lg \frac{P_C}{p_C^0 - \pi_C}$$

obigen Wert für p_C^0 ein, so erhalten wir

$$E = RT \lg \frac{P_C(aP_C - P_B)}{P_C\pi_B - aP_C\pi_C} =$$

$$= RT \lg \frac{aP_C - P_B}{\pi_B - a\pi_C}$$

oder

$$(aP_C - P_B)\, e^{-\frac{E}{RT}} = \pi_B - a\pi_C.$$

Also ist, da P_C, P_B Materialkonstanten und a das fest gegebene Verhältnis der Anfangskonzentrationen ist, nicht $\frac{\pi_B}{\pi_C}$, sondern $\pi_B - a\pi_C$ Funktion von E, ohne p^0 zu enthalten, im Widerspruch zum experimentellen Ergebnis.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß man zu richtigen Resultaten kommt, wenn man statt der Nernstschen Gleichung die folgende setzt:

$$E = RT \lg \frac{P'\pi}{p} = RT \lg \frac{P'\pi}{p^0 - \pi}.$$

Ist diese Änderung zu rechtfertigen?

Wir haben anfangs die kinetische Interpretierung besprochen. Betrachtet man diese, so sieht man, daß sowohl die Zahl der in der Zeiteinheit ausgeschiedenen als die der gelösten Moleküle unabhängig von der Zahl der schon ausgeschiedenen ist. Für die ersteren ist dies, wie man leicht sieht, stets richtig, für die letzteren dann, wenn die ganze in Betracht kommende Elektrodenfläche mindestens mit einer Molekülschicht bedeckt ist. Ist dagegen so wenig ausgeschieden, daß das nicht der Fall ist, so sieht man leicht, daß die Zahl der gelösten Ionen der bedeckten Oberfläche proportional, also auch π proportional ist.

Wir haben also jetzt

$$E = RT \lg \frac{P_C'\pi_C}{p_C^0 - \pi_C} = RT \lg \frac{P_B'\pi_B}{p_B^0 - \pi_B}. \quad (3)$$

Daraus folgt ähnlich wie früher

$$p_C^0 \left(\frac{a}{P_B'\pi_B} - \frac{1}{P_C'\pi_C}\right) = \frac{1}{P_C'} - \frac{1}{P_B'}$$

und

$$p_C^0 = \frac{P_C' - P_B'}{aP_C'\pi_C - P_B'\pi_B}\pi_B\pi_C.$$

Einsetzen in (3) ergibt

$$E = RT \lg \frac{P_C'\pi_C}{\frac{P_C' - P_B'}{aP_C'\pi_C - P_B'\pi_B}\pi_B\pi_C - \pi_C} =$$

$$= RT \lg \frac{P_C'}{\frac{P_C' - P_B'}{aP_C'\frac{\pi_C}{\pi_B} - P_B'} - 1} \quad (4)$$

Nun steht, wie wir verlangten, nur mehr $\frac{\pi_C}{\pi_B}$ in der Gleichung. Lösen wir danach auf, so finden wir

$$\frac{\pi_C}{\pi_B} = \frac{1}{a}\,\frac{1 + P_B' e^{-\frac{E}{RT}}}{1 + P_C' e^{-\frac{E}{RT}}}.$$

Damit ist Resultat I erklärt.

Die von Hevesy aufgetragene Größe ist, wenn ich richtig verstanden habe,

$$\frac{\pi_B}{\pi_B + a\pi_C}.$$

Hierfür erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \frac{\pi_B}{\pi_B + a\pi_C} &= \frac{P_C'}{P_B' + P_C'} + \\ &+ \frac{P_B' - P_C'}{2(P_B' + P_C')}\,\frac{1}{1 + \frac{P_B' + P_C'}{2} e^{-\frac{E}{RT}}} = \\ &= b + \frac{c}{1 + e^{\left(-\frac{E}{RT} + k\right)}} \end{aligned}\right| \quad (5)$$

mit den Abkürzungen

$$b = \frac{P_C'}{P_B' + P_C'}, \quad c = \frac{P_B' - P_C'}{2(P_B' + P_C')} = \frac{1}{2} - b,$$

$$k = \lg \frac{P_B' + P_C'}{2}.$$

Aus der Form dieser Gleichung sieht man, daß man für den Nullpunkt des Potentials nichts schließen kann, höchstens nur dann, wenn man einerseits experimentell die Temperaturabhängigkeit des Zusammenhangs zwischen $\frac{\pi_B}{\pi_B + a\pi_C}$ und E, andererseits diejenige von k kennen würde, da man dann im Exponenten die Summanden trennen könnte. Aber auch das geht nicht, wenn k proportional $\frac{1}{T}$ wäre. Stellt man $\frac{\pi_B}{\pi_B + a\pi_C}$ graphisch dar, so erhält man Fig. 2[1]).

Für den Wendepunkt findet man

$$e^{-\frac{E_0}{RT}} = \frac{2}{P_B' + P_C'}, \qquad E_0 = RT \lg \frac{P_B' + P_C'}{2}$$

$$\left(\frac{\pi_B}{\pi_B + a\pi_C}\right)_0 = \frac{3P_C' + P_B'}{4(P_C' + P_B')}.$$

1) ε bei Hevesy ist $-E$.

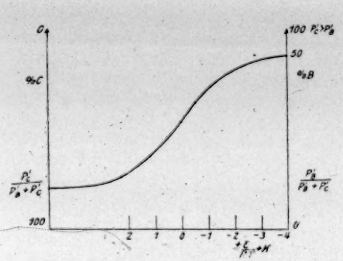


Fig. 2.

Die Gestalt von Fig. 2 ist sehr ähnlich Fig. 1, der Hauptunterschied ist der, daß der Ausdruck für $E = +\infty \frac{1}{2}$ wird, dann wird das Verhältnis der Mengen im Niederschlag dasselbe wie in Lösung, was ja sein muß, da alles herauselektrolysiert wird. Bei der experimentellen Kurve dagegen wird für $E = +\infty$ diese Größe 80—90 %. Es macht den Eindruck, als ob C abgestoßen würde, also als ob es als Anion vorhanden wäre. Wir wollen daher noch den Fall behandeln, daß B als Kation, C als Anion vorhanden ist.

Man sieht wie früher, daß die Nernstsche Gleichung nicht gelten kann, sondern wieder dieselbe Änderung anzubringen ist. Die Gleichungen lauten nun:

$$\left.\begin{aligned} -E = RT\lg\frac{P_C'\pi_C}{p_C} &= RT\lg\frac{P_C'\pi_C}{p_C^0-\pi_C} = \\ p_B^0 &= a p_C^0, \\ E = RT\lg\frac{P_B'\pi_B}{p_B} &= RT\lg\frac{P_B'\pi_B}{p_B^0-\pi_B} = \\ &= RT\lg\frac{P_B'\pi_B}{a p_C^0-\pi_B}. \end{aligned}\right| \quad (6)$$

Daraus folgt

$$(p_C^0-\pi_C)\left(p_C^0-\frac{\pi_B}{a}\right) = P_C' P_B' \frac{\pi_B\pi_C}{a}.$$

Beim Auflösen dieser Gleichung findet man

$$p_C^0 = \frac{\pi_C+\frac{\pi_B}{a}}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4}\left(\pi_C-\frac{\pi_B}{a}\right)^2+\frac{1}{a}P_B'P_C'\pi_B\pi_C}.$$

Aus der nächsten Gleichung läßt sich erkennen, daß nur das positive Vorzeichen der Wurzel in Betracht kommt. Setzen wir p_C^0 in die aus der ersten der Gleichungen (6) folgende Gleichung

$$P_C' e^{\frac{E}{RT}} = \frac{p_C^0-\pi_C}{\pi_C}$$

ein, so finden wir

$$P_C' e^{\frac{E}{RT}} = \frac{1}{\pi_C}\left(\frac{\frac{\pi_B}{a}-\pi_C}{2} + \sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{\pi_B}{a}-\pi_C\right)^2+\frac{\pi_B\pi_C}{a}P_C'P_B'}\right),$$

und mit der Abkürzung

$$x = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi_B}{a\pi_C}-1\right)$$

$$P_C' e^{\frac{E}{RT}} - x = \sqrt{x^2+2P_B'P_C'x+P_B'P_C'}.$$

$$\left(\frac{\pi_B}{\pi_B+a\pi_C}\right)_{1,2} = \frac{1}{3-P_B'P_C'}\left(1-\frac{1+2P_B'P_C'+7P_B'^2P_C'^2}{4-6P_B'P_C'+8P_B'^2P_C'^2 \pm (3-P_B'P_C')\sqrt{4P_B'^2P_C'^2-5P_B'P_C'+1}}\right).$$

Das gibt quadriert

$$P_C'^2 e^{-\frac{2E}{RT}} - x\cdot 2P_C' e^{-\frac{E}{RT}} + x^2 = x^2 + 2P_B'P_C'x + P_B'P_C',$$

$$x = \frac{-P_B'P_C' + P_C'^2 e^{\frac{2E}{RT}}}{2\left(P_B'P_C' + P_C' e^{\frac{E}{RT}}\right)} = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi_B}{a\pi_C}-1\right),$$

daraus wird

$$\frac{\pi_B+a\pi_C}{a\pi_C} = \frac{P_B' + 2e^{\frac{E}{RT}} + P_C' e^{\frac{2E}{RT}}}{P_B' + e^{\frac{E}{RT}}} = \frac{2+P_B' e^{-\frac{E}{RT}} + P_C' e^{\frac{E}{RT}}}{1+P_B' e^{-\frac{E}{RT}}}$$

und schließlich

$$\frac{\pi_B}{\pi_B+a\pi_C} = \frac{1+P_C' e^{\frac{E}{RT}}}{2+P_B' e^{-\frac{E}{RT}} + P_C' e^{\frac{E}{RT}}}.$$

Diese Gleichung läßt sich nicht mehr allgemein darstellen, solange man über $\frac{P_B'}{P_C'}$ nichts weiß. Aber die allgemeine Gestalt ist ähnlich wie bei Fig. 2. Für $E = -\infty$ wird $\frac{\pi_B}{\pi_B+a\pi_C}$. Dagegen wird sie bei $E = -\infty$ 1, das heißt, dann wird nur B abgeschieden. Im allgemeinen lassen sich, wenn man eine horizontale Mittellinie zieht, der obere und untere Teil der Kurve nicht zur Deckung bringen.

Aber sowohl für $E = \infty$, als für $E = -\infty$ wird die Tangente des Neigungswinkels o.

Die Kurve hat den Wendepunkt

$$e^{-\frac{2E_0}{RT}} = \frac{P_C'}{P_B'}, \quad -E_0 = \frac{RT}{2} \lg \frac{P_C'}{P_B'},$$
$$\left(\frac{\pi_B}{\pi_B + a\pi_C}\right)_0 = \frac{1}{2}.$$

Ist aber $\frac{1}{P_B'} > 2P_C'$, so sind noch zwei Wendepunkte vorhanden bei

$$e^{-\frac{E_{1,2}}{RT}} = \frac{1}{P_B'}(1 - 2P_B'P_C' \pm$$
$$\pm \sqrt{4P_B'^2P_C'^2 - 5P_C'P_B' + 1}),$$

Dann haben die Kurven natürlich starke Abweichungen von (2).

Auch die für den Fall, daß C als Anion vorhanden ist, berechneten Kurven unterscheiden sich von den experimentell gefundenen durch das Verhalten an einem Ende, für $E = \infty$, indem die Rechnung ergibt, daß nur B ausgeschieden werden sollte.

Schließlich ist es noch möglich, daß die Komponenten verschiedene Wertigkeit haben. In den bisherigen Rechnungen wurde stets die Wertigkeit 1 gesetzt. Ist sie für beide Stoffe gleich n, so tritt in den bisherigen Formeln einfach nE an die Stelle von E. Ist sie bei den beiden Stoffen verschieden, so sieht man leicht, daß man auch hier wieder die schon besprochene Änderung an der Nernstschen Formel anbringen muß. Bei der weiteren Rechnung treten Gleichungen von mindestens dem dritten Grade auf, ausgenommen den Fall, daß die Ionen gleiches Zeichen und das eine gerade die doppelte Wertigkeit des anderen hat.

Dann haben wir

$$\frac{nE}{RT} = \frac{1}{2} \lg \frac{P_C'\pi_C}{p_C^0 - \pi_C},$$
$$\frac{nE}{RT} = \lg \frac{P_B'\pi_B}{ap_C^0 - \pi_B}.$$

Daraus folgt

$$\left(\frac{ap_C^0 - \pi_B}{P_B'\pi_B}\right)^2 = \frac{p_C^0 - \pi_C}{P_C'\pi_C}.$$

Nach p_C^0 aufgelöst, ergibt sich

$$p_C^0 = \frac{\pi_B}{a} + \frac{P_B'^2\pi_B^2}{2a^2P_C'\pi_C} +$$
$$= \frac{P_B'\pi_B}{a}\sqrt{\frac{P_B'^2\pi_B^2}{4a^2P_C'^2\pi_C^2} + \frac{1}{a^2P_C'\pi_C} - \frac{1}{P_C'}}.$$

Ferner

$$P_B'e^{\frac{nE}{RT}} = P_B'\left(\frac{\pi_B}{2a\pi_CP_C'} +\right.$$
$$\left. + \sqrt{\frac{P_B'^2\pi_B^2}{4a^2P_C'^2\pi_C^2} + \frac{1}{a^2P_C'\pi_C} - \frac{1}{P_C'}}\right)$$

$$e^{-\frac{2nE}{RT}} + \frac{1}{P_C'} = \frac{\pi_B}{a\pi_C}\left(P_B'e^{-\frac{nE}{RT}} + 1\right)$$

und schließlich

$$\frac{\pi_B}{\pi_B + a\pi_C} = \frac{1 + P_C'e^{-\frac{2nE}{RT}}}{2 + P_B'e^{-\frac{En}{TR}} + P_C'e^{-\frac{2En}{RT}}}.$$

Das wird für $E = \infty$ $\frac{1}{2}$ aus denselben Gründen wie bei gleicher Wertigkeit der beiden Stoffe, dagegen für $E = -\infty$ 1.

Herr Professor Einstein sowie Herr Dr. Stern haben mich darauf aufmerksam gemacht, daß aus den Versuchen hervorgeht, daß selbst bei den Molekülschichten die Unterlage für den Lösungsdruck keine merkliche Rolle spielt, da auf *Pt* und *Zn* als Elektroden die Erscheinungen bei gleicher Spannung gleich sind. Daher scheine das Metall nicht der Träger des Niederschlags, da man keinen Unterschied der Adhäsion merke. Daß tatsächlich der Lösungsdruck von der Unterlage unabhängig ist, sieht man folgendermaßen: Hevesy variiert die Spannung nicht nur durch Änderung des Materials von Elektrode und Salz, sondern auch durch Änderung der Konzentration allein. Nun lassen sich mit Hilfe seiner Tabelle auf S. 631 (Phil. Mag., l. c.) die einzelnen Punkte seiner Kurve identifizieren. Der erste Punkt links ist hervorgebracht durch $Ag/AgNO_3$ 1 mol, der zweite durch $Ag/AgNO_3$ 0,01 mol. Hier ist beidemal das Silber Elektrode, der Lösungsdruck war also sicher konstant. Würde er nun vom Metall abhängen, so wäre er beim dritten Punkt ($Cu/CuSO_4$ 0,5 mol) ein anderer, dieser Punkt könnte also nicht auf der Kurve liegen, die für veränderte Spannung bei konstantem Elektrodenmaterial gilt.

(Eingegangen 16. November 1912.)

Die Radioelemente, das periodische System und die Konstitution der Atome.

Von A. van den Broek.

I. Die Radioelemente.

Die Zahl der α-strahlenden Radioelemente hat in der letzten Zeit zwei Änderungen erfahren: Erstens wurde überall, wo bisher die Ausstoßung mehrerer α-Teilchen zu gleicher Zeit angenommen wurde (also bei dem U und bei den beiden Emanationen der Thorium- und der Aktiniumreihe), ein neues α-strahlendes Zwischenprodukt entdeckt (UII, ThA und AcA, wobei die

Nomenklatur der Zerfallsprodukte dieser Emanationen entsprechend geändert wurde[1]).

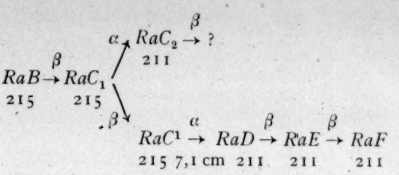
Da also die Regel, daß jedes zerfallende α-strahlende Atom nur ein α-Teilchen gleichzeitig aussendet, keine Ausnahme mehr kennt, lassen sich, wenn die richtige Reihenfolge dieser Elemente bekannt ist, deren Atomgewichte aus der Zahl und Masse der α-Teilchen genau berechnen.

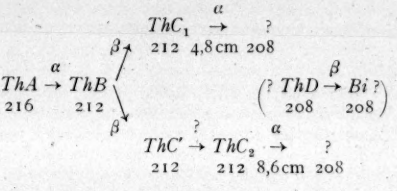
Außerdem wurde, und dies ist für diese Reihenfolge von Bedeutung, entdeckt, daß der Zerfall in der Uran-Radiumreihe an zwei Stellen, weiter in der Thoriumreihe (bei U[2]), RaC[3]) und ThB[4]), und zwar in den beiden letzten in analoger Weise) komplex war, also dasselbe Radioelement nicht immer das nämliche Produkt, aber je nach Umständen entweder das eine oder das andere lieferte, und zwar wohl in ganz bestimmtem Verhältnis. (Bei der Aktiniumreihe wurde ein solcher komplexer Zerfall bis jetzt noch nicht nachgewiesen.)

Faßt man jedoch alle Zerfallsprodukte gleichen Atomgewichts als je ein Element zusammen, so werden dadurch keine neuen Elemente geschaffen, vielmehr die beiden früheren α-Strahler ThB und ThC, ebenso RaC_2 und RaF (und eventuell auch die beiden korrespondierenden Elemente der Aktiniumreihe) zusammen zu je einem Element. Auch die β-Strahler sind mit Ramsay[5]) nur als „Pseudoelemente", Nebenformen der α-strahlenden Elemente gleichen Atomgewichts zu betrachten. Denn die normalen Atome sind neutrale Gebilde, in denen zwar geladene Teilchen als Konstituenten angenommen werden müssen[6]), die aber nicht durch Verlust einer Ladung eines Zeichens ohne gleichzeitige Änderung der Masse (die des Elektrons kommt hier nicht in Betracht) zu anderen Atomen werden können. Auch Ionen und die entsprechenden neutralen Atome, auch α-Teilchen und He-Atome sind in Eigenschaften verschieden und dies wird bei Verlust von den anderen stärker gebundenen Elektronen in noch höherem Maße der Fall sein. Neue Elemente dagegen, also wieder neutrale Atome anderen Gewichts, können nur durch Verlust beider Arten von Ladungen, mit entsprechender Massenänderung entstehend, angenommen werden.

1) H. Geiger and J. Nutall, Phil. Mag. **22**, 613; E. Rutherford and H. Geiger, Phil. Mag. **22**, 621 bis 629, 1911; H. Geiger and J. Nutall, Phil. Mag. **23**, 445, 1912.
2) Antonoff, Phil. Mag. **22**, 431, 1911.
3) E. Marsden and T. Barrett, Proc. Phys. Soc. **24**, 50—61, 1911.
4) K. Fajans, diese Zeitschr. **13**, 699—705, 1912.
5) Addr. Brit. Assoc. 1911 (Nature **87**, Aug. 31., 1911, S. 286).
6) Rutherford, loc. cit.

Die entsprechenden Zerfallschemas für die Ra-[1]) und die Th-Reihe[2]) (mit den theoretischen Atomgewichten) sind wie folgt:





Anmerkung bei der Korrektur. Die Zahl der Radioelemente scheint aus den Anfangsgeschwindigkeiten der α-Teilchen (v_α) nach der Gleichung $v_\alpha = (a + n)\,b$, wo a und b Konstanten ($a = 23$; $b = 6{,}037 \times 10^7$ cm/sec) und n die Folgenummer eines Radioelements in seiner Zerfallsreihe bedeuten, ableitbar zu sein, die mittlere Lebensdauer außerdem wenigstens der Größenordnung nach durch $c \cdot d^{-n}$, wo c und d Konstanten, gegeben zu sein. (Die Anfangsgeschwindigkeiten sind einer Tabelle von Geiger und Nuttall [Phil. Mag. **24**, 653, Okt. 1912] entnommen.) Nur schließt sich hier der U-, nicht die Ra-, sondern die Ac-Reihe lückenlos an. Sollte dies kein Zufall sein, so wären die Atomgewichte der Elemente dieser Reihe denen der Ra-Reihe, die der beiden Emanationen, „A"-Körper usw. einander gleich, also als Elemente im Sinne des periodischen Systems diese miteinander identisch. Dann könnten auch sämtliche seltenen Erden zwischen Ba und Ta aufgenommen werden. Von den komplex zerfallenden Elementen ab scheint ein ab- und ein aufsteigender Ast vorhanden zu sein, was für RaF auch einen richtigen Wert gibt, für RaC_2, ThC_1 und ThC_2 noch andere β-strahlende Zwischenelemente fordern sollte. Die Werte für die Elemente der Ac-Reihe, namentlich die der m. L. stimmen ungenügend; die für AcX scheinen aber auch sonst abnorm zu sein, während $RadAc$ komplex sein soll.

1) K. Fajans, diese Zeitschr. **13**, 699—705, 1912.
2) E. Marsden u. T. Barrett, Proc. Phys. Soc. **24**, 50—61, 1911; L. Meitner, diese Zeitschr. **13**, 623 bis 626, 1912.

n	$(a+n)\,b$	G. u. N.	G. u. N.	G. u. N.	$c \cdot d - n$	M. L.
1	1,44	?	?	Uran { kompl. (1,47) / Zerfall	8×10^9 J.	Uran 5×10^9 J.
2	1,50	Thorium 1,51	?		4×10^7 J.	*Th* ?
3	1,56	*Mesoth* 1 —	Ionium 1,56	*Ur II* 1,54	2×10^5 J.	{ *Ur II* 2×10^6 J. / *Io* 5×10^4 bis 10^6 J.
4	1,62	*Mesoth* 2 —	*Ra* { α 1,61 / β —	*Ur X* —	10^3 J.	*Ra* $2{,}5 \times 10^3$ J.
5	1,69	*Rad Th* 1,70		Aktin. —	5 J.	*Rad Th* 2,9 J. ?
6	1,75	*Th X* { α 1,75 / β —	*Ra-Em.* 1,74	*Rad Ac* { β — / α 1,80	9 T.	{ *Th X* 5,35 T. / *Ra-Em.* 5,57 T.
7	1,81		*Ra A* 1,82		65 Min.	*Ra A* 4,3 Min. (?)
8	1,87	*Th-Em.* 1,85	*Ra B* —	*Ac X* (1,77 ?)	0,4 Min.	*Th-Em.* 1,27 Min.
9	1,93	*Th A* 1,93	*Ra C*$_1$ { kompl. / Zerfall	*Ac-Em.* 1,93	0,1 Sek.	*Th A* 0,2 Sek.
10	1,99	*Th B* { kompl. / Zerfall	?	*Ac A* { kompl. / Zerfall	0,001 Sek.	*Ac A* 0,0029 Sek.
11	2,05		*Ra C*$_2$ 2,06			

Da also nach *ThA*, außer dem unbekannten Endprodukt, nur noch ein Element niedrigeren Atomgewichts angenommen werden kann, von welchen beide Reihen Nebenformen aufweisen, wird, wenn *Bi* der zahlenmäßigen Übereinstimmung wegen als Endprodukt dieser Reihe angenommen wird, die Zahl der wirklichen Elemente hier geringer als früher angenommen werden müssen und dadurch auch eine andere Einreihung in das periodische System ermöglicht, wobei das System als Ganzes fast unverändert bleiben kann, und doch Übereinstimmung mit den Theorien über die Konstitution der Atome erhalten wird, vor allem mit dem Rutherfordschen[1]) Atommodell, das mit den Tatsachen wohl am besten im Einklang steht.

Wählen wir als Repräsentanten dieser verschiedenen Formen die α-Strahler, so wird also die Zahl der auf die beiden Emanationen folgenden Elemente der *Ra*- und *Th*-Reihe auf 5 reduziert: *RaA*, *ThA*, *RaC*. *ThC*, *RaF* und diese fünf können im periodischen System ohne weiteres aufgenommen werden, wenn, wie es Ostwald[2]) tut, auch für die Hauptreihen Elemente der VIII. Vertikalreihe angenommen werden, denn zwischen *Bi* und der *O*-Reihe kommen dann auch fünf statt zwei freie Stellen vor, was auch mit dem Sprunge in den Atomgewichten (von 208 auf 220) besser übereinstimmt (Tab. I).

Dagegen bleibt für die beiden Emanationen wie auch für *Io* mit entweder Radiothor oder Thorium selbst, nur dann Möglichkeit zur Einreihung in das System, wenn je zwei Elemente zusammen in eine Vertikalreihe der *O*. und der III. (II. III. IV. ?) aufgenommen werden. Da dies aber auch für die VIII. Reihe schon jetzt

1) Phil. Mag. **21**, 718, 1911.
2) Grundriß 1909, S. 173.

Tabelle I.

Einreihung der Radioelemente nach den theoretischen Atomgewichten und der Verwandtschaft.

IV	V	VI	VII	VIII		
Pb	*Bi*	*RaF*	*ThC*	*RaC*	*ThA*	*RaA*
207	208	211	212	215	216	219

o		I	II	III	IV	V	VI
ThEm	*RaEm*	*ThX*	*Ra*	*RTh*	*Io*	*Th*	*U II*	*U*
220	223	224	227	228	231	232	235	239

geschieht, kann dagegen prinzipiell nichts einzuwenden sein[1]).

Jedenfalls finden wir hier, ebenso wie bis jetzt bei den *Fe*-, *Ru*-, *Os*-Gruppen auch in der neuen *O*. und III. und bei den neuen Elementen der VIII. Reihe auffallende Ähnlichkeit der zusammen genommenen Elemente. Bei den beiden Emanationen ist dies selbstverständlich. Aber auch das *Io* ist bekanntlich dem *Radth* (wie dem *Th* selbst)[2]) sehr ähnlich, und das gleiche gilt für die beiden „*A*"-Produkte[3]), ebenso für die beiden „*C*"-Produkte untereinander.

II. Das periodische System.

Vergleichen wir den so erweiterten Teil des periodischen Systems mit der üblichen Darstellung der anderen Teile, so fällt auf, daß hier

1) Auch hier wie im, in einer vorigen Abhandlung entwickelten (diese Zeitschr. **12**, 490—497, 1911) „Kubischen" System werden die Elemente der VIII. Reihe, ihrem abnormen Verhalten im System zufolge, als Ausgangspunkt zur Umbildung des periodischen Systems genommen. Ob die Annahme mehrerer komplexer Vertikal- oder neuer Horizontalreihen dazu am geeignetsten ist, kann jedenfalls noch nicht entschieden werden; da aber nach dem jetzigen Stand des Problems die erstere eine einfachere Lösung zuläßt, wird sie hier ohne Rücksicht auf die zweite entwickelt werden.
2) Soddy, The Chemistry of the Radioelements 1911, S. 77.
3) v. Hevesy, Phil. Mag. April 1912, S. 645.

zwar die bei den anderen großen Perioden vorhandene Komplexität der VIII. Reihe auf mehrere Stellen ausgedehnt ist, dagegen aber die am Anfang des Systems vorhandene Regelmäßigkeit einer konstanten mittleren Differenz gleich 2 zwischen aufeinanderfolgenden Atomgewichten hier wieder vorhanden ist, und zwar in noch höherem Grade, denn dem Gewichte eines jeden α-Teilchens entsprechend sind hier auch die wirklichen Differenzen wenigstens zwischen Gliedern der nämlichen Serie genaue Vielfache dieser mittleren Differenz (im folgenden M.-D.) gleich 2.

In dieser Hinsicht ist also die hier vorgeschlagene Abänderung des Systems eher im Sinne einer erhöhten Regelmäßigkeit. Wie sich später herausstellen wird, gilt diese M.-D. gleich 2 bei konsequenter Durchführung der Abänderung ganz allgemein und hat auch eine weitere Bedeutung.

Dem periodischen Gesetze gemäß ist Einfügung neuer Stellen in die letzten Perioden nur erlaubt, wenn auch in die anderen Perioden (wenigstens in die großen) die entsprechenden Stellen eingefügt werden. Daß auch, unabhängig von den Radioelementen eine derartige Ausbreitung geboten erscheint, wird in folgendem nahegelegt werden:

Die fünf Elemente der *Ac*-Reihe können nach Verwandtschaft mit den übrigen Radioelementen leicht in die nächstletzte Periode eingefügt werden. Hält man dabei die übliche Stellung der Elemente der *Ce*-Gruppe bei:

III	IV	V	VI	VII
La	*Ce*	*Ne*	*Pr*	—,

so können zwar die in der internationalen Tabelle aufgenommenen seltenen Erden mit *Ho*, nicht aber das von Urbain neuentdeckte Celtium[1]) und die beiden von Auer v. Welsbach entdeckten neuen Elemente der *Tu*-Gruppe (*Tu II* und *Tu III*)[2]) eingefügt werden. Nimmt man dagegen auch hier eine große Periode von 23 anstatt 18 Stellen an, so könnte hier bei Berücksichtigung der doppelten Stellen in der *O*-Reihe nur noch ein neues Element hinzukommen.

Es scheinen aber noch viel mehr seltene Erden zu existieren, denn einerseits schließt die Abhandlung Auers über die *Tu*-Gruppe mit den Worten:

„Zwischen *Ad* und *Tu I*, dann zwischen *Tu II* und *Th III* dürften noch einige andere Elemente stehen, die . . . . . sich nur durch Intensitätsdifferenzen der Funkenlinien zu erkennen geben." Außerdem aber soll es demselben Forscher gelungen sein, auch das *Tb* in zwei, das *Gd* und das *Dy* sogar in je drei Elemente zu zerlegen[1]).

Ein zweites *Tb* könnte im erweiterten System allerdings noch aufgenommen werden, nicht aber die je zwei neuen Elemente des *Gd*, des *Dy*, des *Tu I* und des *Tu II*. Wird aber die III. Reihe auch für die anderen großen Perioden komplex genommen, und auch die VIII. Reihe mit sechs neuen Stellen vermehrt, wie schon die Radioelemente dies erfordern, so muß auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß unter diesen vielen neuen fast unbekannten Elementen auch solche mit niedrigerem Atomgewichte als bis jetzt angenommen, vorkommen könnten. Jedenfalls ist es auffallend, daß, da bei lückenloser Einreihung der erstgenannten Elemente inkl. Tb_2 von *Sa* ab gerade diese vier komplexen Elemente *Gd*, *Dy*, *Tu I* und *Tu II*, alle mit *Sc* und *Y* aus den Yttererden isoliert, in die komplexen Reihen kommen, so könnten die Elemente dieser neu geschaffenen Stellen schon jetzt bekannt sein (Tab. II).

Tabelle II.

0	I	II	III	IV
Xe —	*Cs*	*Ba*	*La* —	*Ce*
	Tb_1	Tb_2	***Dy***	*Ho*
Ac Em —	*Ac X*	*Tu III*	*R Ac Cp*	*Ct*

V	VI	VII	VIII
Nd	*Pr*	—	*Sa Eu* ***Gd***
Er	*Ad*	*Ac C*	***Tu I Tu II*** *Ac A*
Ta	*W*	—	*Os Ir Pt*

Die fettgedruckten Elemente sind die als komplex angegebenen.

Allerdings könnten alle diese seltenen Erden Aufnahme in der großen Periode zwischen *Ba* und *Ta* finden, wenn die Elemente der Aktiniumreihe nicht hierher gehören sollten, sondern, wenn nicht ganz am Ende des Systems, in den neuen Stellen der vorhergehenden großen Periode, also entweder um *Xe* oder um *Kr*, wo für die fünf Elemente dieser Reihe bzw. sechs und fünf Stellen frei wären, jedoch nicht ohne Willkür in der Einordnung. Nach E. Bernard[2]) muß übrigens im Fe_2O_3 aus einer Quelle in Búziás ein dem dreiwertigen Ferrieisen entsprechender radioaktiver Körper angenommen werden, der eine andere Emanation als Radium, Thorium und Aktinium gibt, also wohl eine vierte Reihe. Auch auf diese Weise wären die neuen Stellen schon besetzt. Sollte übrigens die Aktiniumreihe, wie vielfach angenommen wird, eine Nebenreihe der *U-Ra*-Reihe sein, so müßte hier entweder nicht einfach Ausstoßung von α- oder β-Strahlen, sondern ein Auseinanderfallen

1) C. R. d. l'Acad. des Sciences **152**, 141—143.
2) Monatshefte für Chemie **32**, Mai, S. 373.

1) Kongr. deutsch. Chemiker München 1910.
2) Zeitschr. f. Krystallogr. **50**, 635, 1912.

des erzeugenden Elementes in zwei Teilen stattfinden (da die Atomgewichte dem periodischen System nach in der *Ak*-Reihe so viel niedriger sein müssen), also nicht eine, sondern zwei Reihen entstehen. Die Summe der theoretischen Atomgewichte für die beiden Anfangsglieder der beiden „Serien offener Stellen" ist jedenfalls dem der Elemente der *U-Ra*-Reihe gleich. Oder die Elemente dieser Reihe wären mit denen der *Ra*-Reihe identisch, weil beiden gleiche Gewichte zukommen müßten.

Außerdem könnten diese Elemente wegen ihrer Seltenheit, wie bis vor kurzem die Edelgase, noch nicht aufgefunden sein oder noch anderen radioaktiven Serien angehören. So sind von *K* und *Rb*, die beide ohne Zweifel radioaktive Elemente sind, weder Abkömmlinge noch Vorgänger im Sinne einer radioaktiven Serie bekannt; da weiter die Lebensdauer der Radioelemente um so kürzer zu sein scheint, je niedriger die Atomgewichte (allgemein gesprochen), und schon das Akt. *A* eine solche von nur $^1/_{500}$ Sek. hat, wird es bei all diesen möglichen Radioelementen fraglich sein, ob sie überhaupt nachweisbar wären. Nach Lenard[1]) könnte übrigens das Nordlicht durch radioaktive Strahlen aus der Sonne entstehen, aber nur dann, wenn deren Geschwindigkeit alle bekannten weit übertrifft, also noch unbekannten Elementen oder Serien zugehören sollten. Jedenfalls wären genauere Daten bez. aller dieser neuen Elemente, Atomgewichte usw. erwünscht.

Auch die mittlere Differenz weist auf diese neuen Stellen hin.

Für die ganze zweite Hälfte des Systems *Xe-U* ist nach Einfügung der neuen Elemente die M.-D.: $\frac{238{,}5-130{,}2}{54} = 2{,}006$, wie im Anfang des Systems, während die Zwischenstrecke *Ar-Xe* eine M.-D.: $\frac{130{,}2-40}{36} = 2{,}52$ aufweist, und zwar abwechselnd für die erste Hälfte dieser beiden großen Perioden eine von zwei kaum verschiedene, für die zweite dagegen eine abnorme:

$$Ar\text{-}Cu\text{: M.-D. } \frac{63{,}6-40}{11} = 2{,}15,$$

$$Cu\text{-}Kr\text{: M.-D. } \frac{82{,}9-63{,}6}{7} = 2{,}76,$$

$$Kr\text{-}Ag\text{: M.-D. } \frac{107{,}9-82{,}9}{11} = 2{,}27,$$

$$Ag\text{-}Xe\text{: M.-D. } \frac{130{,}2-107{,}9}{7} = 3{,}19.$$

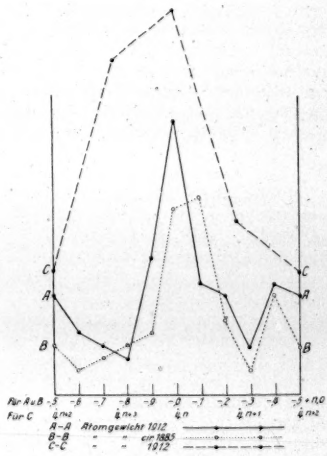
1) Siehe „Nordlichtstrahlen", Naturw. Rundsch. **25**, 10 614.

Die Strecken *Ar-Cu* und *Kr-Ag* enthalten im jetzigen System eine komplexe Reihe (die VIII.), die anderen keine. Nimmt man dagegen dem periodischen Gesetze gemäß auch hier dieselbe Komplexität an als für die Perioden höheren Atomgewichts, so wird auch hier die M.-D. dieselbe:

$$He\text{-}Xe\text{: M.-D. } \frac{130{,}2-4}{63} = 2{,}003;$$

$$He\text{-}U\text{: M.-D. } \frac{238{,}5-4}{116} = 2{,}01.$$

Auch wenn bis jetzt hier keine neuen Elemente bekannt wären, so war das doch auch bei Aufstellung des jetzigen Systems für viele Strecken und in weit höherem Grade der Fall und kann dies demnach (wenn andere Tatsachen ein solches fordern) nicht als Grund gegen ein neues System gelten.



Diese für das ganze System konstante M.-D. gleich 2 macht es möglich, sämtlichen Elementen theoretische Atomgewichte zuzuschreiben. Ordnet man alle Atomgewichte zu ganzen Zahlen abgerundet in vier Gruppen, den vier Formeln $4n$, $4n+1$, $4n+2$, $4n-1$ (wo n eine ganze Zahl) entsprechend, so fallen fast alle in die Gruppen $4n$ und $4n-1$[1]) (Fig. 1C). Mit diesen theoretischen zeigen die wirklichen Atomgewichte nur geringe Differenzen, die sich zusammengenommen gegeneinander aufheben (Gesamtdifferenz 0,22 Proz.) (Tabelle III).

1) Wulf, diese Zeitschr. **12**, 498, 1911.

Tabelle III.

2	*He*	4	4
3	*Li*	7	6,9
4	*Be*	8	9,1
5	*B*	11	11,0
6	*C*	12	12,0
7	*N*	15	14,0
8	*O*	16	16,0
9	*F*	19	19,0
10	*Ne*	20	20,2
11	*Na*	23	23,0
12	*Mg*	24	24,3
13	*Al*	27	27,1
14	*Si*	28	28,3
15	*P*	31	31,0
16	*S*	32	32,1
17	*Cl*	35	35,5
18	—	(36)	—
19	*Ar*	39	39,9
20	*K*	40	39,1
21	*Ca*	43	40,1
22	*Sc*	44	44,1
23	—	(47)	—
24	*Ti*	48	48,1
25	*V*	51	51,0
26	*Cr*	52	52,0
27	*Mn*	55	54,9
28	*Fe*	56	55,8
29	*Co*	59	59,0
30	*Ni*	60	58,7
31	*Cu*	63	63,6
32	*Zn*	64	65,4
33	*Ga*	67	69,9
34	*Ge*	68	72,5
35	*As*	71	75,0
36	*Se*	72	79,2
37	*Br*	75	79,9
38	—	(76)	—
39	—	(79)	—
40	—	(80)	—
41	—	(83)	—
42	*Kr*	84	82,9
43	*Rb*	87	85,45
44	*Sr*	88	87,6
45	*Y*	91	89,0
46	—	(92)	—
47	*Zr*	95	90,6
48	*Nb*	96	93,5
49	*Mo*	99	96,0
50	—	(100)	—
51	*Ru*	103	101,7
52	*Rh*	104	102,9
53	*Pd*	107	106,7
54	*Ag*	108	107,9
55	*Cd*	111	112,4
56	*In*	112	114,8
57	*Sn*	115	119,0
58	*Sb*	116	120,2
59	*Te*	119	127,5
60	*J*	120	126,9
61	—	(123)	—
62	—	(124)	—
63	—	(127)	—
64	—	(128)	—
65	*Xe*	131	130,2
66	*Cs*	132	132,8
67	*Ba*	135	137,4
68	26 seltene Erden		
93	u. El. d. akt. Reihe		
94	*Ta*	188	181,5
95	*W*	191	184,0
96	—	(192)	—
97	*Os*	195	190,9
98	*Ir*	196	193,1
99	*Pt*	199	195,2
100	*Au*	200	197,2
101	*Hg*	203	200,6
102	*Tl*	204	204,0
103	*Pb*	207	207,1
104	*Bi*	208	208,0
105	*RaF*	211	210,5
106	*ThC*	212	212,4
107	*RaC*	215	214,5
108	*ThA*	216	216,4
109	*RaA*	219	218,5
110	*ThEm*	220	220,4
111	*RaEm*	223	222,5
112	*ThX*	224	224,4
113	*Ra*	227	226,4
114	*Radth*	228	228,4
115	*Io*	231	230,5
116	*Th*	232	232,4
117	*U II*	235	234,5
118	*U*	236	238,5

Differenz 8503,4—8485 = 18,4 = 0,22 Proz.

Den Abweichungen der experimentellen Atomgewichte von diesen theoretischen und allgemein von ganzen Zahlen (diese letzteren werden übrigens bei genauerer Bestimmung im allgemeinen geringer [Fig. 1, A und B]), kann also jedenfalls nicht eine so große Bedeutung

Tabelle IV.

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
2 *He* 4	3 *Li* 6,9	4 *Be* 9,1	5 *B* 11,0	6 *C* 12,0	7 *N* 14,0	8 *O* 16	9 *F* 19,0	
10 *Ne* 20,2	11 *Na* 23,0	12 *Mg* 24,3	13 *Al* 27,1	14 *Si* 28,3	15 *P* 31,0	16 *S* 32,1	17 *Cl* 35,5	
18 — *Ar* 39,9	20 *K* 39,1	21 *Ca* 40,1	22 *Sc* 44,1	23 — 24 *Ti* 48,1	25 *V* 51,0	26 *Cr* 52,0	27 *Mn* 54,9	28 *Fe* 29 *Co* 30 *Ni* 55,8 59,0 58,7
	31 *Cu* 63,6	32 *Zn* 65,4	33 *Ga* 69,9	34 *Ge* 72,5	35 *As* 75,0	36 *Se* 79,2	37 *Br* 79,9	38 — 39 — 40 —
41 — 42 *Kr* 82,9	43 *Rb* 85,5	44 *Sr* 87,6	45 *Y* 46 — 89,0	47 *Zr* 90,6	48 *Nb* 93,5	49 *Mo* 96,0	50 —	51 *Ru* 52 *Rh* 53 *Pd* 101,7 102,9 106,7
	54 *Ag* 107,9	55 *Cd* 112,4	56 *In* 114,8	57 *Sn* 119,0	58 *Sb* 120,2	59 *Te* 127,5	60 *J* 126,9	61 — 62 — 63 —
64 — 65 *Xe* 130,2	66 *Cs* 132,8	67 *Ba* 137,4	68 *La* 69 — 138,9	70 *Ce* 140,2	71 *Ne* 144	72 *Pr* 141	73 —	74 *Sa* 75 *Eu* 76 *Gd* 150 152 157
	77 *Tb* 159	78 *(Tb_2)* —	79 *Dy* 162	80 *Ho* —	81 *Er* 167	82 *Ad* —	83 *AcC* —	84 *Tu I* 85 *Tu II* 86 *AcA* — — —
87 — 88 *AcEm*	89 *AcX* —	90 *Tu III* —	91 *RAc* 92 *Cp* — —	93 *Ct* —	94 *Ta* 181,5	95 *W* 184,0	96 —	97 *Os* 98 *Ir* 99 *Pt* 190,9 192,1 195,2
	100 *Au* 197,2	101 *Hg* 200,6	102 *Tl* 204,0	103 *Pb* 207,1	104 *Bi* 208,0	105 *RaF* 210,5	106 *ThC* 212,4	107 *RaC* 108 *ThA* 109 *RaA* 214,5 216,4 218,5
110 *ThEm* 111 *RaEm* 220,4 222,5	112 *ThX* 224,4	113 *Ra* 226,5	114 *RTh* 115 *Io* 228,4 230,5	116 *Th* 232,4	117 *U II* 234,5	118 *U* 238,5	119 —	120 — 121 — 122 —

Wären die Elemente der *Ac*-Reihe Abkömmlinge des Urans, so sind sie mit den entsprechenden der *Ra*-Reihe identisch, und kommen an deren Stellen die noch fehlenden seltenen Erden.

zugeschrieben werden. Es ist aber gar nicht notwendig, vor allem die Masse als Hauptkriterium für die Konstitution zu betrachten, vielmehr kommen hier, nachdem sich die von den Radioelementen ausgestoßenen konstituierenden Teilchen alle als geladen dargewiesen haben, eher diese intraatomischen Ladungen zuerst in Betracht, während den Abweichungen bei den Atomgewichten höchstens Abweichungen bei den Trägern der positiven Ladungen, bei wahrscheinlich gleichbleibender Ladung zugrunde liegen können.

III. Die intraatomischen Ladungen.

Während gleich nach der Entdeckung des Elektrons von vielen Seiten die Ansicht ausgesprochen wurde, das Atom wäre eine Konglomeration von Elektronen, konnte J. J. Thomson[1]) 1906 nach drei verschiedenen Methoden zeigen, daß die Zahl der Elektronen im Atom zwar dem Atomgewichte proportional, aber viel kleiner und eher dem Atomgewichte ungefähr gleich sein muß. Als Proportionalitätsfaktor wurde später von Crowther[2]) 3, von H. A. Wilson[3]) 8 Elektronen pro Atomgewichtseinheit berechnet, von Barkla[4]) dagegen (für leichte Atome) ein Elektron für je zwei Atomgewichtseinheiten. Allen diesen Berechnungen lag ein Atommodell zugrunde, bestehend aus einer Kugel von uniform verteilter positiver Elektrizität, in welcher an verschiedenen Stellen Elektronen (zusammen von gleicher Ladung) eingebettet gedacht waren. Demgegenüber stellte Rutherford[5]) auf Grund von Streuungsexperimenten ein Atommodell auf, in welchem die eine Art Ladung, wohl die positive, in einem Zentrum von ganz geringem Durchmesser vereint ist, während die andere auf relativ großer Entfernung herumkreist. Dadurch aber kam hier als Proportionalitätsfaktor wieder ein Elektron für je zwei Atomgewichtseinheiten heraus[6]).

Bei der großen Bedeutung, die diese Theorie für das hier vorgestellte System hat, möge der dieselbe betreffende Teil hier kurz skizziert werden.

Wenn ausgeworfene α- und β-Teilchen auf Atome stoßen, werden sie — durch die Atome hindurchgehend — durch das starke intraatomische elektrische Feld von ihrer geraden Bahn abgelenkt, und zwar nach Beobachtungen von Geiger und Marsden[1]) bisweilen bei einer einzigen Begegnung mit einem Atom um mehr als 90°. Eine so große Ablenkung aber ist mit dem J. J. Thomsonschen Atommodell unvereinbar — vielmehr müßte dabei der Durchmesser der Kugel positiver Elektrizität als klein gegenüber dem des ganzen Atoms angenommen werden. Alles weist darauf hin, daß dieser Kern als Ganzes, nicht aber seine einzelnen Konstituenten, die Ablenkungen bewirkt, und daß nicht eine ganze Menge kleiner, sondern — bei geringerer Dicke der durchstrahlten Materie — fast nur „Einzelablenkungen" die beobachtete Ablenkung bestimmen. Ob tatsächlich gerade der Kern positiv geladen ist, ob in diesem Falle die Elektronen in Ringen oder Schalen herumkreisen, und ob nicht auch ein kleiner Teil der positiven Ladung auf in einiger Entfernung des Kernes vorhandenen Trägern haftet — dies alles ist bis jetzt noch nicht entschieden und für die Theorie nicht von prinzipieller Bedeutung.

Nach einer soeben erschienenen Abhandlung[2]) desselben Forschers läßt sich aber weiter aus Energiedifferenzen der einzelnen Strahlen der komplexen β-Strahlung des *RaC* schließen, daß diese Differenzen nicht der Ausstoßung mehrerer β-Teilchen zu gleicher Zeit zuzuschreiben sind (nach Moseley[3]) wird von jedem β-strahlenden Atom, wenigstens des *RaB* und des *RaC*, nur je ein β-Teilchen ausgestoßen), sondern daß das ausgestoßene β-Teilchen 1 bis 2 ganz bestimmte Regionen von Elektronen durchqueren muß und in jeder von diesen einige für jede Region charakteristische Quanten von Energie verliert, die zur Erzeugung von γ-Strahlen verwendet werden.

Das Atom, wenigstens dieser Art von Elementen, muß dann aus einem positiven Kerne bestehen, umgeben von mehr als zwei Regionen von Elektronen und sowohl der Kern wie auch eine jede dieser Regionen kann, instabil geworden, ein α- bzw. β-Teilchen ausstoßen, das bei Durchquerung der außenliegenden Regionen γ-Strahlen erzeugt.

Noch eine andere Gruppe von Elektronen

1) Phil. Mag. June 1906, S. 769.
2) Proc. Roy. Soc. I, **34**, 226, 1910.
3) Phil. Mag. June 1911, S. 718.
4) Phil. Mag. May 1911, S. 648.
5) Phil. Mag. May 1911, S. 669—689.
6) Daß die Zahl der um diesen Kern herumkreisenden Elektronen gleich dem halben Atomgewichte ist, schließt übrigens nicht aus, daß im positiven Kerne als Konstituenten des α-Teilchens noch weitere Elektronen vorhanden wären. Die α-Teilchen können schwerlich die einzigen positiven Träger sein, wie auch das *He*-Atom nicht das leichteste Atom ist. Sollte aber, der Proutschen Hypothese gemäß, das *H*-Atom und dann als monovalent positiver Einheit, Konstituent auch des α-Teilchens sein, so müßten im α-Teilchen außerdem noch 2 Elektronen — bei einem noch kleineren Konstituenten entsprechend mehr — im Atom vorhanden sein.

1) Proc. Roy. Soc. **32**, 495, 1909.
2) Phil. Mag. **24**, Okt. 1912, S. 453—462.
3) Moseley, „The number of particles emitted in the transformation of radium". Gel. Roy. Soc. June 13, 1912.

fand J. J. Thomson[1]) bei seinen bekannten Versuchen mit positiven Strahlen. Im allgemeinen treten dabei, außer beim Wasserstoffatom, wo niemals mehr als eine Ladung gefunden wurde, mehrere Ladungen, gewöhnlich zwei auf. Beim *Hg*-Atom dagegen wurde, neben einer gewöhnlichen, dem monovalenten *Hg* entsprechenden Ladung, eine Ladung gefunden, wobei das *Hg*-Atom acht Elektronen zu gleicher Zeit verloren hat: „A set of eight Corpuscles connected in the mercury Atom with about the same firmness to the Atom".

Da das *Hg*-Atom sicher nicht 8-valent ist, muß hier eine neue Art Bindung der Elektronen im Atom vorliegen, die wohl auch bei den Analogen des *Hg* vorhanden sein dürfte und für die Konstitution der Atome von Bedeutung sein muß, vor allem bei der gleichen Zahl von acht Maximalvalenzen und acht Vertikalreihen im periodischen System. Mit der obengenannten dritten Region könnten diese acht aber schon deshalb nicht identisch sein, weil Rutherford beim Mesothorium 2 eine ähnliche Art komplexer β-Strahlung fand als beim *RaC*.

Alle diese Regionen von Elektronen im Atom finden wir, nach einer von J. J. Thomson[2]) gegebenen Deutung, wieder bei der von Barkla[3]) entdeckten „charakteristischen" sekundären Röntgenstrahlung (von ihm auch homogene sekundäre und fluoreszierende genannt), die die Atome fast aller Elemente aussenden, wenn sie von Röntgen- oder Kathodenstrahlen genügender Härte bzw. Geschwindigkeit getroffen werden, jedoch nicht bei allen Elementen in gleicher Weise. Nach J. J. Thomson läßt sich nämlich diese charakteristische Strahlung erklären, wenn in diesen Atomen neben den Elektronen, durch deren Verlust das Atom in üblicher Weise ionisiert wird, noch andere Systeme von Elektronen angenommen werden, die zu ihrer Dissoziation eine viel größere Menge von Energie brauchen (also viel stärker, bei den verschiedenen Elementen jedoch nicht in gleicher Weise gebunden sind), welche bei der Wiedervereinigung als „charakteristische sekundäre Röntgenstrahlung" wieder ausgegeben wird.

Nur die Elemente der ersten kleinen Periode zeigen eine derartige charakteristische Röntgenstrahlung nicht[4]). Wo die genaue Grenze bei dieser und bei den folgenden Gruppen von Elementen liegt, läßt sich allerdings nicht genau bestimmen. In der zweiten kleinen Periode, jedenfalls von *Al* bis *S*, wurde sie allerdings schon gefunden, eine deutliche Strahlung aber tritt erst am Anfang der ersten großen Periode ein, jedenfalls von *Ca* ab (Serie *K*) und während diese Serie noch weiter bis *Ce* verfolgt werden könnte, tritt irgendwo vor *Ag* eine neue Serie (*L*) auf, die bis *Bi* verfolgt wurde. Aller Wahrscheinlichkeit nach besteht aber für die Elemente von ung. *Pt* ab noch eine weitere (*M* genannt). Nach der von J. J. Thomson gegebenen Deutung hätten wir also bei den verschiedenen Elementen je nach der Höhe des Atomgewichts 1 bis 5 Regionen von Elektronen im Atom anzunehmen, von welchen die erste mit den Valenzelektronen, die zweite mit der Thomsonschen Gruppe von acht, die drei letzteren mit den von Rutherford entdeckten identisch wären.

IV. Die Übereinstimmung zwischen Atomkonstitution und periodischem System nach Einfügung der neuen komplexen Reihen.

Da die Zahl der intraatomischen Ladungen dem Atomgewichte proportional ist und jedenfalls nicht kleiner für irgendein Element als die diesem Elemente zukommende Folgenummer (wenn alle nach aufsteigenden Atomgewichten geordnet werden), so muß jedem Element eine von allen anderen verschiedene innere Ladung (beides Zeichens) zugeschrieben werden. Bei einer konstanten mittleren Differenz = 2 und einer intraatomischen Ladung gleich dem halben Atomgewichte aber, wie nach obiger Darstellung am wahrscheinlichsten, muß jedem Element eine innere Ladung gleich dieser Folgenummer, dem n-Element also n innere Ladungen jedes Zeichens zukommen. Denn Ladungen sind uns nur als ganze Einheiten bekannt, nicht als Teile einer solchen Einheit. Allen Elementen kommt dann also eine allgemeine Formel zu, nämlich e_n^+, wobei n die Folgenummer der nach aufsteigenden Atomgewichten geordneten Elemente bedeutet.

Dementsprechend fand J. J. Thomson beim ersten Element *H* niemals mehr als eine Ladung, ebenso beim zweiten Element *He* niemals mehr als 2. Von da an zeigen die weiteren Elemente der ersten kleinen Periode eine regelmäßig um eine Einheit zunehmende Valenz. Faßt man, wie gewöhnlich, diese positive Valenz als Gehalt an ebenso vielen leicht abtrennbaren — also keine fluoreszierende Röntgenstrahlung gebenden — Valenzelektronen auf, und berücksichtigt die Tatsache, daß sich diese, sobald die Zahl 8 erreicht ist, nicht mehr als solche betätigen, also wohl zu einem „Set of eight Corpuscles connected . . . . with about the same firmness to the

1) Phil. Mag. **24**, Okt. 1912.
2) Phil. Mag. **23**, April 1912, S. 449—458.
3) Phil. Mag. **22**, Sept. 1911, S. 396—412.
4) Siehe jedoch H. Pealing, The Distribution and Quality of the secondary Röntgen Radiation from Carbon. Phil Mag. **24**, Nov. 1912, S. 765—783.

Atom" vereinigt haben müssen, so stehen hier offenbar das periodische System, innere Ladung gleich dem halben Atomgewichte, Thomsonsche Elektronengruppe und anfängliches Fehlen, bei späterem Auftreten der fluoreszierenden Röntgenstrahlung alle miteinander in Übereinstimmung. Auch darf diese Thomsonsche Elektronengruppe wohl auch bei den anderen Homologen des *Hg* und des *Mg* oder allgemein bei den Elementen der Nebenreihen angenommen und der Unterschied zwischen Haupt- und Nebenreihe auf diese zurückgeführt werden. Am Anfang der ersten großen Periode müssen sich dann offenbar diese beiden Gruppen von 8, dem Auftreten der ersten ausgesprochenen Serie der fluoreszierenden Strahlung gemäß zu einer neuen Region vereinen. Gleichzeitig mit dem Auftreten dieser ersten inneren Region findet man eine neue Erscheinung im periodischen System vor, die Komplexität einzelner Reihen. Da diese Extraelemente in Eigenschaften und Valenz keine oder nur eine sehr geringe Änderung gegenüber dem vorhergehenden Element aufweisen, kann das hinzukommende Elektron nicht als Valenzelektron betrachtet werden, sondern muß gleich im Innern des Atoms aufgenommen werden. Bei der großen Zahl der Elektronen, die die obenerwähnte aus den Valenzelektronen entstandene erste Region von vornherein aufweist (16), ist es aber auch natürlich, daß eine solche nicht stabil bleiben kann, ohne daß eine dem entsprechende innere Region entsteht und sich in bestimmtem Verhältnis mit dieser entwickelt (ohne von Anfang an als eigene Region experimentell nachweisbar sein zu brauchen). Auch die bekannten Thomsonschen Elektronenringe weisen eine solche Struktur auf. Ebenso muß sich, wenn auch diese zweite eine bestimmte Größe erreicht hat, eine dritte im Innern dieser beiden entwickeln, während sich nacheinander auch die beiden Gruppen von 8 der anderen großen Periode der äußeren Hauptregion zufügen.

Nachweisbar wird eine zweite innere Region nach den Barklaschen Strahlentypen erst von *Ag* ab; ein wenig weiter aber findet man im periodischen System eine große Serie gleichartiger Elemente vor, wie sie bei Annahme einer da auftretenden dritten Region zu erwarten wäre.

Wie auch diese Regionen aussehen mögen, ob Ringe oder Schalen, so muß sich bei Übergang von zwei auf drei Regionen die dann mittlere, sich zeitweise verhältnismäßig ungleich stärker entwickeln als die äußeren — bei äquidistanter Verteilung in Ringen von 0, 1, 2 auf 1, 2, 3, in Schalen dagegen in weit stärkerem Maße von 0, 1, 4 auf 1, 4, 9 —. Diese mittlere Region wird dabei jedenfalls stark genug ausgebildet, um als Region der zweiten Barklaschen Serie *L* experimentell nachweisbar zu werden. Nimmt man für die Extraelemente der komplexen Reihen eine eigene Region an, so ist tatsächlich dicht vor *Ag* das Verhältnis 32 : 9. Nimmt man an, daß sich von da an eine dritte Region entwickelt, so ist bei Anfang der seltenen Erden dieses Verhältnis schon 48 : 15, am Anfang der Elemente der *Ak*-Reihe (normaler Valenz vorausgesetzt) 48 : 26 = 48 : 21 : 5, wie bei äquidistanter Verteilung auf Schalen, deren Radius 1, 2, 3 zu erwarten wäre, ebenso am Ende des Systems, wo es 72 : 40 = 72 : 32 : 8 geworden ist.

Während also bezüglich der Elektronenregionen zwischen den verschiedenen Atomtheorien im allgemeinen Übereinstimmung besteht, ist dies bezüglich der positiven Elektrizität nicht der Fall. Namentlich aber, wenn diese mit Rutherford als in einem Kern von relativ geringem Durchmesser vereint gedacht wird, wäre es erklärlich, daß die Struktur dieser Teilchen für die Gesamtstruktur von wenig Einfluß ist. Daß die Gesamtladung dieses Kernes, wie die Masse, genau einer solchen entspricht, wie ihr bei Aufbau aus α-Teilchen zukommen würde, kann schwerlich zufällig sein. Außerdem können aber, den Abweichungen der Atomgewichte von ganzen vierfachen und ganzen Zahlen überhaupt entsprechend, andere Träger der positiven Elektrizität, vielleicht nur in ganz geringer Menge, vielleicht auch bei verschiedenen Atomen desselben Elements verschiedene vorhanden sein.

Jedenfalls kann diesen Abweichungen in der Masse gegenüber dem entscheidenden Einfluß, den die Ladung auf die Eigenschaften der Elemente ausüben muß, nur noch mehr eine untergeordnete Bedeutung zukommen, vor allem, nachdem sie sich als unregelmäßige Abweichungen von theoretischen, normalen Zahlen erwiesen haben.

Zusammenfassung.

1. Durch Auffindung je eines neuen α-strahlenden Zwischenproduktes überall, wo früher komplexe α-Strahlung angenommen wurde und des komplexen Zerfalles des *U*, des *RaC* und des *ThB* wurde die Zahl der ins periodische System einzureihenden Radioelemente, bei Zusammenfassung aller Zerfallsprodukte gleichen Atomgewichts zu je einem Element, zu 14 für die *Ra*- und *Th*-Reihen, zu 5 für die *Ac*-Reihe. Von diesen 14 können die 5 Nachfolger der *Ra*- und *Th*-Emanation in die VI., VII. und VIII. aufgenommen werden, wenn nur auch hier die VIII. Reihe als dreistellig angenommen wird; für die beiden Emanationen und für *Radth* mit *Io* zusammen aber ist die Annahme not-

wendig, daß auch diese Reihen wie die VIII. komplex sind, was, an sich prinzipiell erlaubt, auch in der Ähnlichkeit der so zusammengestellten Elemente untereinander eine Stütze findet.

2. Führt man diese Erweiterung des Systems dem periodischen Gesetze gemäß auch für die anderen großen Perioden durch, so wird die mittlere Differenz zwischen aufeinanderfolgenden Atomgewichten für das ganze System = 2, wie schon jetzt am Anfang des Systems und bei den Elementen der *Ra*- und *Th*-Reihe, während für die neugebildeten Stellen sowohl die neuentdeckten wie auch die nur vorläufig angegebenen seltenen Erden und mögliche neue radioaktive Elemente niedrigeren Atomgewichts in Frage kommen. Diese mittlere Differenz = 2 und die darauf basierten theoretischen Atomgewichte, von denen die wirklichen wenig, zusammengenommen fast gar nicht abweichen, ist vor allem deshalb von Bedeutung, weil die Zahl der intraatomischen Ladungen für jedes Atom gleich dem halben Atomgewichte zu sein scheint, also allen Elementen die allgemeine Formel e_n^+ ($n = 1 \ldots\ldots 118$) zukommt, denn bei einer M.-D. = 2 von o an aufwärts wird auch die Folgenummer eines jeden Elements in der nach aufsteigenden Atomgewichten geordneten Reihe gleich dem halben Atomgewichte und also gleich der intraatomischen Ladung.

3. Mit einer solchen allgemeinen Formel und dem darauf gebauten System steht in Einklang,

daß J. J. Thomson beim Wasserstoff (und nur hier) niemals mehr als eine, bei *He* nie mehr als zwei Ladungen per Atom vorfand,

daß die positive Valenz also die Zahl der leicht abtrennbaren Elektronen in jeder kleinen Periode ebenso um eine Einheit ansteigt, wie die Zahl der intraatomischen Elektronen im Atom überhaupt nach der Formel e_n^+,

daß dem plötzlichen Herabsinken dieser positiven Valenz am Ende jeder kleinen und halben großen Periode von 7 oder 8 auf o oder 1 entsprechend von J. J. Thomson beim *Hg* eine solche abionisierbare Elektronengruppe von 8 experimentell nachgewiesen wurde, wie sie jedenfalls am Anfang der zweiten kleinen Periode und in Analogie damit wohl am Anfang jeder zweiten Unterperiode anwesend sein muß,

daß dagegen am Anfang der ersten großen Periode eine neue Region von viel fester gebundenen Elektronen nach der Thomsonschen Deutung der Barklaschen fluoreszierenden Röntgenstrahlung nachgewiesen wurde, so daß allgemein für jede große Periode der Unterschied zwischen Haupt- und Nebenreihe oder der ersten und zweiten kleinen oder Unterperiode auf dem Fehlen bzw. Vorhandensein einer solchen Elektronengruppe von 8 im Atom und im ersten Fall auf der Einfügung aller Elektronen außer den Valenzelektronen in das Innere des Atoms zurückzuführen wäre,

daß dem Auftreten der komplexen Reihen zu gleicher Zeit mit der ersten inneren Region entsprechend, die Gleichartigkeit dieser komplexen Elemente auch in der Valenz der Bildung einer zweiten inneren Region im Gleichgewicht mit der ersten, wie bei den bekannten Thomsonschen Ringen, zugeschrieben werden kann, welche diesem Gleichgewicht zufolge weiter im System von einer dritten gefolgt, eine plötzliche länger anhaltende Vermehrung zeigen muß und dadurch zum abnormen Verhalten der Periode der seltenen Erden im System führt,

daß diese drei inneren Regionen von Rutherford aus der β-Strahlung des *RaC*, von Barkla nach der Thomsonschen Deutung aus der fluoreszierenden Röntgenstrahlung experimentell nachgewiesen werden konnten.

Denkt man sich diese Regionen als Schalen, wie dies auch bei der Elektronengruppe von 8 am wahrscheinlichsten und für die Valenzelektronen, z. B. des *C*, allgemein angenommen wird (Tetraeder), so weist das Verhältnis zwischen der Zahl mit und der der ohne Valenzänderung eingefügten Elektronen (dies alles nicht genetisch gemeint) auf äquidistanter Verteilung dieser inneren Elektronen auf Schalen vom Radius 1, 2, 3 hin, während die Träger der positiven Ladungen wohl im Innern als Kern von relativ kleinem Durchmesser vereint zum größten Teil wohl α-Teilchen sein dürften, daneben jedoch noch unbekannte Träger in vielleicht sehr geringer Zahl anwesend, die Abweichungen der Atomgewichte bedingen könnten. Ein ungefähres Bild des Atoms läßt sich auf diese Weise also für jedes Element aufstellen, ohne daß es indes schon möglich wäre, dieses Bild auch in Einzelheiten auf seinen Wert zu prüfen.

(Eingegangen 15. November 1912.)

Instrumente zur Beobachtung der atmosphärischen Elektrizität.
(Instruments for Atmospheric Electricity.)

Von George C. Simpson.

Während der letzten paar Jahre habe ich Beobachtungen über die atmosphärische Elektrizität angestellt, und zwar in vielen Teilen der Welt, vom Pol bis zu den Tropen, vom festen Lande bis zur Mitte des Ozeans. Der größere

Teil der Beobachtungen wurde an solchen Orten angestellt, an denen weder eine Werkstatt noch ein Laboratorium erreichbar war, so daß ein Versagen der Instrumente und Methoden für die Arbeit verhängnisvoll gewesen wäre.

Als das Ergebnis dieser Erfahrung habe ich Methoden und Instrumente ausgebildet, die meinem Gefühl nach auch für andere Forscher auf demselben Gebiete von Nutzen sein können. Vielleicht haben andere dieselben oder ähnliche Methoden entwickelt, denn sie beruhen zumeist auf den einfachsten Erwägungen; soweit mir bekannt, sind sie aber in keiner wissenschaftlichen Arbeit beschrieben worden.

Isolatoren.

Häufig ist ein Isolator erforderlich, der beträchtliche mechanische Spannungen auszuhalten vermag. Einen solchen Isolator kann man sich in wenigen Minuten auf folgende Weise herstellen. Man verschafft sich irgendeinen kleinen Metallzylinder — am allerbesten sind die Blechdosen, in denen Rasierseife in Stangen verkauft wird — und gießt auf den Boden der Dose etwa zwei Zentimeter hoch geschmolzenen Schwefel. Wenn dieser fest geworden ist, stellt man einen starken Messingdraht darauf und umgießt ihn mit Schwefel bis auf etwa ein Zentimeter unter dem oberen Rande der Dose. Ein auf diese Weise hergestellter Isolator wird imstande sein, sehr starke Beanspruchungen durch Druck wie durch Zug auszuhalten. Wenn die Oberfläche des Schwefels schmutzig wird, braucht man sie nur mit einem Messer abzukratzen, um die vollkommene Isolation wieder herzustellen. Um die Oberfläche sauber zu erhalten, setzt man den Deckel auf die Dose, nachdem man ihn durchlocht hat, um dem Draht in der Mitte den Durchtritt zu gestatten. Fig. 1 zeigt einen solchen Isolator. Es mag

Fig. 1.

noch erwähnt werden, daß Schwefel für Arbeiten im Freien bei weitem der beste Isolator ist, den wir kennen, denn er wird durch Feuchtigkeit viel weniger beeinflußt als Ebonit oder Bernstein.

Absolute Bestimmung des Potentialgradienten.

Die gewöhnlich angewandte Methode zur absoluten Bestimmung des Potentialgradienten besteht darin, daß man auf das obere Ende einer isolierenden Stange, die im allgemeinen aus Ebonit gefertigt ist, eine kleine Lampe setzt. Jeder, der dieses Verfahren angewandt hat, kennt die ihm anhaftenden Schwierigkeiten. Die Lampe verlöscht, sobald es windig ist; die Ebonitstäbe verbiegen sich in der Sonnenhitze; es ist schwer, die Lampe höher als zwei Meter zu bringen; die Isolierung des Ebonits macht Schwierigkeiten, oder es wird beim Reinigen elektrisch. Die Hauptschwierigkeit aber besteht darin, zu wissen, auf welche Höhe das gemessene Potential bezogen werden muß, wenn man die Deformation des Feldes in Betracht zieht, die durch die Lampe und die Flamme verursacht wird. Das nachstehend beschriebene Verfahren ist viel besser und liefert genauere Ergebnisse. Zwei Stäbe aus irgendeinem passenden Material werden in den Erdboden eingelassen, und zwar in einem gegenseitigen Abstande von etwa ihrer zehnfachen Höhe; die Stäbe deformieren das Feld in ihrer eigenen Nachbarschaft, aber die Deformation erstreckt sich nicht bis zu dem mitten zwischen ihnen gelegenen Punkte. Jeder Stab wird mit einem der oben beschriebenen Isolatoren ausgerüstet, und zwar sind diese Isolatoren so angeordnet, daß sie in beliebiger Höhe über dem Erdboden befestigt werden können. Zwischen diesen Isolatoren wird ein dünner Draht ausgespannt, bis er in einer nahezu horizontalen Ebene liegt. Wenn der Draht auf das Potential seines Mittelpunktes gebracht wird, liegt er auf dem größeren Teil seiner Länge in einer Fläche gleichen Potentials und deformiert daher das Feld nicht merklich. Es ist wesentlich, daß der an dem Drahte befestigte Kollektor seinerseits das Feld nicht stören darf; auch muß er ein geringes Gewicht haben, damit er den Draht nicht aus der Horizontalen herausbiegt. Der beste Kollektor ist ein leichter Stab mit einem Überzug von Polonium oder Ionium, aber einen solchen hat man nicht immer zur Verfügung. Ich habe bei verschiedenen Gelegenheiten auf folgendem Wege befriedigende Ergebnisse erhalten: Ein Stück dicke Baumwollschnur, oder ein dünner Docht wurde in einer Salpeterlösung gebadet und dann getrocknet, und zwar war die Lösung so stark, daß der getrocknete Docht mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 bis 2 cm in der Minute abbrannte. Ein Stück des so präpa-

rierten Dochtes wurde der Länge nach an die Mitte des horizontalen Drahtes mit einem oder zwei Enden Baumwollfaden festgebunden. Während des Abbrennens wirkte der Docht als guter Kollektor, und der Draht erreichte schnell das Potential seines Mittelpunktes. Das Elektrometer wurde so weit entfernt aufgestellt, wie es möglich war, um einen Draht von einem der den Kollektor tragenden Isolatoren in einer einzigen Spannung zu ihm hinzuführen.

Batterie für das Elektrometer zur Messung des Potentialgradienten.

Eine fortlaufende Aufzeichnung des Potentialgradienten kann man entweder mit einem Mascartschen oder mit einem Benndorfschen Elektrometer erhalten. Aber einerlei, welches man benutzt, man muß immer irgendein konstantes Potential haben, um die Quadranten damit zu laden. Fern von einem physikalischen Laboratorium muß man zu diesem Zwecke eine primäre Batterie benutzen, und man hat dafür viele Formen ersonnen; für die grobe Arbeit auf Expeditionen ist aber keine von ihnen wirklich geeignet.

Eine Batterie für diesen Zweck muß folgende Eigenschaften haben:

a) keinen Temperaturkoeffizienten;
b) Unzerstörbarkeit bei mehrere Stunden lang andauerndem Kurzschluß[1]);
c) leichte Aufstellung und Erneuerung;
d) Wohlfeilheit.

Die letzte Bedingung schließt alle Batterien aus, bei denen ein Pol aus Platin besteht, und, soweit mir bekannt, erfüllt keine Platinbatterie die Bedingung **b)**.

Ein frisch zusammengestelltes Daniell-Element erfüllt alle vier Bedingungen. Es hat aber einen ernstlichen Nachteil: das Kupfersulfat diffundiert in das Zinksulfat, greift die Zinkelektrode an und beeinflußt dadurch das Potential und zerstört die Batterie. Nach mehrjährigen Erfahrungen ist es mir gelungen, diese Schwierigkeit zu überwinden. Fig. 2 zeigt ein Element in schematischer Darstellung. Das ganze Element ist in einem dickwandigen Probierglase von 15 cm Länge und 2 cm Durchmesser enthalten. In diesem Rohre befinden sich zwei kleinere Glasröhren, von denen die eine die Zinkelektrode in Zinksulfat, die andere die Kupferelektrode in Kupfersulfat enthält. Jede dieser Röhren ist am unteren Ende zu einer

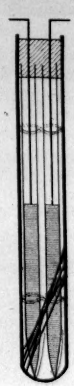


Fig. 2.

Kapillaren ausgezogen, und die untere Hälfte ist mit dicht zusammengepreßter Kieselgur gefüllt[1]). Diese beiden „Elektrodenröhren" sind mit zwei Bändern zusammengebunden (wie es die Figur zeigt), die sie zugleich auseinander halten und vor der Berührung mit den Wänden des sie umschließenden Gefäßes schützen. Diese Vorsichtsmaßregel ist notwendig, damit keine Kapillarräume entstehen, in denen die Flüssigkeiten aufwärts kriechen können. Nachdem die Elektrodenröhrchen in das äußere Rohr eingesetzt worden sind, wird dieses letztere bis auf etwa 1 cm unterhalb des oberen Randes der ersteren mit konzentriertem Zinksulfat gefüllt. Außer den beiden Elektrodenröhren enthält das Element ein Bündel Zinkdrähte, von denen einige in der Zeichnung dargestellt sind. Das ganze Element wird mit einer Schicht von dickem Maschinenöl verschlossen, um eine Verdampfung zu verhindern[2]). Bei Elementen, die

1) Ich habe erlebt, daß die Aufhängung der Elektrometernadel gerissen ist und infolgedessen die Nadel auf die Quadranten fiel und die Batterie einen ganzen Tag lang kurz schloß. Dadurch würden die meisten Batterien zerstört werden, selbst wenn sie einen hohen Widerstand besitzen.

1) Unter den ersten auf diese Weise hergestellten Elementen befanden sich einige, in denen sich eine Luftblase in der Kapillaren gebildet hatte und den Stromkreis unterbrach. Um dies zu verhindern, wurde in jede Kapillare ein Stück Baumwollfaden gesteckt, um die Kieselgur mit der äußeren Flüssigkeit zu verbinden. Das bequemste Verfahren, die kleinen Röhren mit Kieselgur zu füllen, besteht darin, daß man möglichst viele Röhren aufrecht in ein Becherglas stellt, dann eine Menge Kieselgur in konzentriertem Zinksulfat anmengt und das Gemisch in das Becherglas schüttet. Das Gemisch erfüllt die Röhren, und in ein paar Stunden setzt sich die Kieselgur am Boden ab. Dann nimmt man die Röhren einzeln heraus und drückt die Kieselgur mit einem Glasstab dicht an den Boden an. Durch Versuche mit ein oder zwei Röhren kann man leicht die passende Menge Kieselgur finden, die man mit dem Zinksulfat mischen muß, um die Röhren nach dem Anpressen zur Hälfte zu füllen.

2) Man kann die Zellen nicht mit festem Paraffin verschließen, weil dieses von dem Glase losbricht und das Zinksulfat durch den kapillaren Raum zwischen Glas und

auf diese Weise hergestellt worden sind, ist es praktisch unmöglich, daß Kupfersulfat zu den Zinkelektroden gelangt, denn die geringe Menge, die durch die Kieselgur hindurch diffundiert, vermischt sich mit der großen Menge Zinksulfat in der Zelle und wird sofort von den in dieser enthaltenen Zinkdrähten absorbiert. Ich habe in Simla eine Batterie solcher Elemente in Gebrauch (siehe Fig. 3), die vor drei Jahren an-

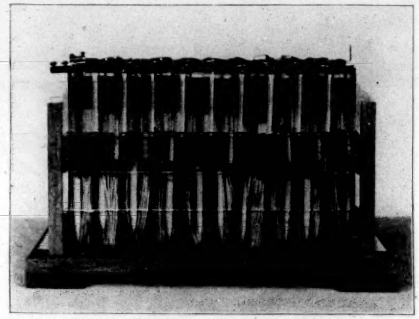


Fig. 3.

gefertigt worden ist, und die Zinkelektroden sind noch ebenso blank wie am Tage, als die Batterie aufgestellt wurde, auch ist, soweit ich dies mit den mir zur Verfügung stehenden Instrumenten nachprüfen kann, noch keine Veränderung im Potential der Batterie eingetreten. Ich brauche nicht zu sagen, daß jede einzelne Zelle einen ungeheuer großen Widerstand hat, der mit der Zeit zuzunehmen strebt, daß sie aber genügend Strom liefern, um Elektrometer usw. zu laden, bei denen die Isolation leidlich gut ist. Die für jedes einzelne Element zur Verwendung gelangenden Materialien kosten nicht mehr als etwa 40 Pfennig, aber man braucht eine ziemlich lange Zeit, um eine Batterie von 100 Zellen zusammenzusetzen. Immerhin spielt in vielen Fällen die Zeit keine so große Rolle wie die Materialkosten.

Messungen atmosphärischer Radioaktivität.

Das einzige ausführbare Verfahren, Messungen der atmosphärischen Radioaktivität fern von einem Laboratorium vorzunehmen, ist das von Elster und Geitel ersonnene, bei dem ein auf 2500 Volt geladener Draht zwei Stunden lang der Atmosphäre ausgesetzt wird. Es ist allgemein gebräuchlich gewesen, den Draht mit Hilfe einer Zambonischen Säule auf das verlangte Potential zu laden. Daß aber dieses Verfahren nicht befriedigend ist, geht daraus hervor, daß man in der Literatur über atmosphärische Elektrizität so häufig die Bemerkung findet: „Ein hohes Potential ließ sich wegen Versagens der Zambonischen Säule nicht erhalten." Ich habe praktisch keine Schwierigkeiten gefunden, das verlangte Potential mit Hilfe einer kleinen Influenzmaschine zu erhalten. Zum Gebrauch auf der Britischen Antarktischen Expedition hatte ich ein Modell des Kelvinschen „Auffüllers" hergestellt, der mit dem Quadrantenelektrometer in seiner ursprünglichen Form verbunden war, jedoch vom $2^1/_2$fachen linearen Maßstabe. Eine Beschreibung dieses Instruments ist in den meisten Lehrbüchern der Physik zu finden[1]). Der Auffüller wurde durch einen Federmotor betrieben, und das ganze Instrument kostet viel weniger als eine große Zambonische Säule. Bei einem älteren Instrumente wurde der Auffüller durch ein fallendes Gewicht getrieben.

Wenn alle Isolatoren in guter Verfassung waren, so stieg das Potential gewöhnlich weit über 2500 Volt, und ich konnte lange Zeit keine geeignete Methode finden, um das Potential zu regulieren. Ich habe viele Verfahren versucht, die aber alle nicht befriedigten. Schließlich aber fand ich eine einfache Lösung dieser Schwierigkeit. Ein kleines Probiergläschen mit Wasser wurde mit einem Korke verschlossen, aber zwischen Kork und Glas ging ein kleines dünnes Stück Zeug hindurch. Das Wasser hielt das Zeug feucht und machte es so zu einem Leiter der Elektrizität. Das Probiergläschen wurde so, wie Fig. 4 zeigt, an dem auf

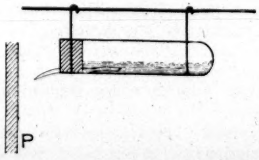


Fig. 4.

hohes Potential geladenen Drahte in der Nähe der geerdeten Platte P aufgehängt. Die abgerissene Stoffkante lieferte eine Anzahl sehr feiner Spitzen, aus denen die Elektrizität entwich, und der Wert des Potentials ließ sich durch Verschieben des Röhrchens mit Hilfe

Paraffin aus der Zelle hervorkriecht und durch Verdampfung von oben die Zelle zerstört. Ich habe bei Zellen, die mit gewöhnlichem Maschinenöl verschlossen worden waren, nicht die geringste Störung gefunden.

1) Siehe Winckelmann, Handbuch d. Phys. **4**, 53.

eines kleinen Ebonitstabes zur geerdeten Platte P hin oder von ihr fort bequem regulieren. Mit dieser Anordnung habe ich mit verhältnismäßig geringen Schwierigkeiten mehrere hundert Messungen der atmosphärischen Radioaktivität an Bord des Schiffes und in der Antarktis ausgeführt.

Ein einfacher Ladestab.

Den meisten der bei Untersuchungen über die atmosphärische Elektrizität gebräuchlichen Instrumenten müssen kleine positive oder negative Ladungen unter mäßig hohen Potentialen zugeführt werden. Für diesen Zweck sind allgemein Zambonische Säulen in Gebrauch. Jeder, der viel mit Zambonischen Säulen gearbeitet hat, weiß, wie leicht sie in Unordnung geraten. Das kleine Instrument, das ich jetzt beschreiben will, macht den Gebrauch der Zambonischen Säulen vollkommen überflüssig. Ein Messingrohr A ist, wie aus Fig. 5 ersichtlich wird, mittels des Ebonitstopfens C in ein weiteres

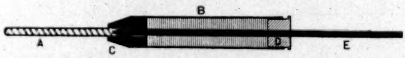


Fig. 5.

Messingrohr B eingesetzt. Das weitere Rohr ist mit Flanellscheiben angefüllt, und durch jede dieser Scheiben ist in der Mitte ein Loch gestochen. Die Scheiben werden durch den Messingstopfen D zusammengepreßt, der gleichfalls in der Mitte ein Loch hat und in das Rohr eingeschraubt wird. Ein Ebonitstab E wird in das Instrument eingeführt, wie die Figur zeigt, und wird durch eine im Innern des Rohrs A angebrachte Spiralfeder in der angegebenen Lage gehalten. Wenn man das Messingrohr zwischen Daumen und Mittelfinger hält und mit dem Zeigefinger auf das Ende des Ebonitstabes drückt, so kann man diesen in das Rohr A hineinschieben, und wenn man den Druck aufhebt, so bringt die Feder den Stab wieder in seine ursprüngliche Lage zurück. Beim Gebrauch nimmt man dieses Instrument in die linke Hand, während man den Ebonitstab einige Male zwischen Daumen und Finger der rechten Hand dreht. Dabei wird der Ebonitstab durch Reibung an dem Flanell geladen. Wenn man eine negative Ladung verlangt, braucht man nun nur das Rohr A zu berühren, um eine zufällige Ladung zu entfernen, ehe man es mit dem aufzuladenden Instrument in Berührung bringt, und dann den geladenen Ebonitstab nach vorn zu drücken. Wenn die aufzuladende Kapazität nicht sehr groß ist, oder ein sehr hohes Potential verlangt wird, braucht man den Stab nur ein kleines Stück nach vorn zu drücken, und erhält dann leicht genau das verlangte Potential. Wenn die anfänglich erteilte Ladung zu groß ist, braucht man nur den Stab zurückgehen zu lassen, bis das verlangte Potential erreicht ist. Auf diese Weise ist es sehr leicht, ein Elektroskop genau auf jedes verlangte Potential zu laden. Um eine positive Ladung zu erhalten, elektrisiert man den Ebonitstab, wie zuvor, durch Drehen und drückt ihn dann nach vorn, so weit, wie er geht. Dann berührt man das Rohr A, um die induzierte Ladung zu entfernen, und wenn man dann den Ebonitstab zurückgehen läßt, erscheint eine positive Ladung. Das Messingrohr B in dem Instrument, das ich für meinen eigenen Gebrauch gebaut habe, ist 8 cm lang und hat einen Durchmesser von 1,5 cm; die übrigen Abmessungen stehen in dem Verhältnis, das aus der Figur ersichtlich ist. Mit diesem Apparat kann man ein Instrument von geringer Kapazität auf etwas über 3000 Volt laden.

Meteorological Office Simla, 5. Nov. 1912.

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 25. November 1912.)

BESPRECHUNGEN.

Taschenbuch für Mathematiker und Physiker. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen herausgegeben von Felix Auerbach und Rudolf Rothe. Mit einem Bildnis Hermann Minkowskis. 2. Jahrgang 1911. kl. 8. IX u. 567 S. mit 154 Figuren. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner. Geb. M. 7.—

Dieses Buch ist ein Mittelding zwischen „Kalender" und Büchern wie zum Beispiel „Die Hütte". Darin liegt natürlich eine Schwierigkeit: was soll jährlich beibehalten und was an nur einmal gegebenen Artikeln gebracht werden? Soweit man bis jetzt urteilen kann, muß man alle Bände besitzen. Vollständig umgearbeitet ist der 184 Seiten starke Teil „Mathematik" von R. Rothe. Ebenfalls etwas verändert — unter anderem diesmal in Vektorengewand — ist H. Liebmanns Artikel „Mechanik". Felix Auerbachs „Physik" wird eingeleitet durch einen von W. Wien stammenden Artikel „Die Relativitätstheorie" und beschlossen mit dem Abriß „Radioaktivität" von Greinacher. Der Umfang der „Physik" ist ungefähr der gleiche wie im ersten Jahrgang, doch sind Darstellung und Inhalt zum Teil verändert. Hier die richtige Auswahl zu treffen,

ist jedenfalls nicht leicht! Figuren wie Nr. 107 und 108 bedeuten wohl bei einem solchen Unternehmen Platzverschwendung. — Herrn Konrad Simons' „Elektrotechnik" zeichnet sich durch routinierte Knappheit der Darstellung aus. „Allgemeine Chemie" von Friedrich Auerbach ist auch zum Teil umgearbeitet worden.

Während die einleitenden Blätter des ersten Bandes Lord Kelvin gewidmet waren, wird in diesem Hermann Minkowskis gedacht. Zahlentafeln und astronomische Mitteilungen sind vervollständigt worden. Der Kalender besitzt Zeitgleichung — sollte aber etwas weiter als Februar 1912 geführt sein, da der Jahrgang 1912 noch nicht vorliegt —, hoffentlich gelingt in Zukunft die rechtzeitige Fertigstellung der Bände, die auf jeden Fall Bedürfnis sind und denen eine immer glücklichere Anpassung an die so verschiedenen Ansprüche der Leser zu wünschen ist. H. Hörig.

E. Rutherford, Radiumnormalmaße und deren Verwendung bei radioaktiven Messungen. Deutsch von Dr. B. Finkelstein. gr. 8. 45 S. mit 3 Abbildungen im Text. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft. 1911. M. 1.50

Wenn ein neues Gebiet der Wissenschaft zu einem bestimmten Abschluß gelangt ist, so drückt sich dies praktisch in einem Bedürfnis nach einheitlichen Grundmaßen aus. Denn wenn eine derartige konventionelle Grundeinheit nicht von vornherein gegeben ist, werden von den verschiedenen Forschern, die an der Entwicklung des Gebietes beteiligt sind, verschiedene willkürliche Einheiten eingeführt und damit vor allem die praktische Verwertung der neu gewonnenen Erkenntnisse erschwert. Herr Rutherford versucht in der vorliegenden kleinen Abhandlung den Weg zu weisen, auf dem eine internationale Einheit für radioaktive Substanzen gewonnen werden könnte. Er knüpft hierbei an die derzeit gebräuchlichen Meßmethoden an, die sich im wesentlichen auf die beim Radium und dessen Zerfallsprodukten bekannten Erscheinungen stützen. Für die Dosierung kleiner Mengen kommt vor allem die Messung der Emanation in Betracht, während stärkere Präparate nach der γ-Strahlenmethode gemessen werden. Diese letzte Methode läßt sich auch auf die Produkte der Thoriumreihe übertragen, wie es für Mesothor und Radiothor nach dem Beispiel von O. Hahn bereits geschieht. Den Schluß des Buches bildet die Darlegung der auf dem Radiologenkongreß zu Brüssel gemachten Vorschläge für ein Radiumnormalmaß.

Das kleine Buch ist sehr geeignet, nicht nur eine Anleitung zu genauen radioaktiven Messungen zu geben, sondern auch die Bedeutung einer internationalen Radiumeinheit in das rechte Licht zu setzen. Meitner.

Augusto Righi, Kometen und Elektronen. Deutsch von Max Iklé. 8°. 64 S. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1911. M. 2.50, gebunden M. 3.—

Herr Righi gehört zu den berufensten unter den Physikern, sich über das Kometenproblem zu äußern. Wenn daher auch das kleine vorliegende Werk offenbar nur der Abdruck eines gemeinverständlichen Vortragszyklus ist, so werden ihm doch einige Worte schon deshalb zu widmen sein, weil der Verfasser, wie zu erwarten, eine Reihe neuer Gedanken in die Diskussion geworfen hat.

Auf eine historische Übersicht über die theoretische Begründung und den experimentellen Nachweis des Strahlungsdruckes läßt der Verfasser eine Auseinandersetzung der bisherigen Untersuchungen über die Konstitution der Kometenschweife folgen: Bredichin findet das mathematische Gesetz der „Repulsivkraft" und ihre bei den verschiedenen Arten der Schweife verschiedene Intensität; Arrhenius identifiziert die Repulsivkraft mit dem Strahlungsdruck; Schwarzschild zeigt durch exakte mathematische Behandlung des Problems auf Grund der elektromagnetischen Theorie der Strahlung, daß das Verhältnis Lichtdruck zu Schwerkraft nicht beliebig mit abnehmendem Teilchendurchmesser wächst, sondern für eine bestimmte, von der Wellenlänge des auftretenden Lichtes abhängige Teilchengröße ein Maximum erreicht, um dann schnell wieder abzunehmen. Wäre dieses Resultat ohne weiteres bis auf Teilchen von Molekülдimensionen hinab auszudehnen, so ergäben sich daraus nach der Strahlungsdruckhypothese Schwierigkeiten für die Erklärung des Vorhandenseins von Gasen in den Kometenschweifen, da diese keinen nennenswerten Strahlungsdruck mehr erfahren könnten. Dieser Widerspruch hat tatsächlich geringe Bedeutung, da die Voraussetzungen für Schwarzschilds Rechnungen für Teilchen von der elektrischen Konstitution der Moleküle kaum noch gelten können. Tatsächlich hat Lebedew das Vorhandensein des Strahlungsdruckes auf Gase experimentell nachgewiesen, und man kann sich auch theoretisch plausibel machen, daß die Moleküle speziell von Wellen, die die Periode ihrer Eigenschwingung haben, einen Druck erfahren. Mit dem nächsten Abschnitt über die elektrischen Erscheinungen in Kometen tut der Verfasser einen recht beherzten Schritt ins Reich der Hypothese. Er nimmt eine positive elektrische Ladung der Sonne an, die der Elektronenemission infolge der hohen Temperatur ihre Entstehung verdankt. Daß diese Ladung nicht beliebig hoch anwächst, soll dadurch zustande kommen, daß einmal ein Teil der Elektronen als Kondensationskerne dient und mit ponderabler Masse beladen zur Sonne zurückfällt, und daß andererseits in der Umgebung der Flecken auch positive, Kanal- oder Anodenstrahlen, die Sonne verlassen; die Phänomene in den Flecken und Protuberanzen scheinen im Einklang mit dieser Annahme zu stehen. Herr Righi entwirft dann ein Bild von dem Spiel der elektrischen Erscheinungen, die sich im Kometen außer dem Lichtdruck noch abspielen: Ionisation durch photoelektrischen Effekt und Elektronenstoß, Abstoßung der positiven Ionen durch die positiv geladene Sonne usw. Für die Einzelheiten muß schon auf die geistvolle und suggestive, wenn auch keineswegs in allen Punkten überzeugende Darstellung des Verfassers selbst verwiesen werden. Das Resultat ist: Das Leuchten der Kometen ist im wesentlichen elektrischer Natur, ähnlich dem in hochevakuierten Röhren; daneben spielt aber auch das reflektierte Sonnenlicht eine Rolle. Im letzten Abschnitt glaubt Herr Righi, eine Reihe von Beobachtungen zugunsten einer stattgehabten Begegnung der Erde mit dem Schweife des Halleyschen Kometen deuten zu können. Wenn der Referent demgegenüber zum Schluß die Meinung vertritt, daß bei keiner dieser Erscheinungen ein hinreichender Verdacht für die Urheberschaft des Kometen besteht, so will er aus

diesem negativen Ergebnis nicht geschlossen wissen, daß diese Begegnung tatsächlich nicht erfolgt ist, sondern nur, daß viele Astronomen und Physiker sich die materielle und elektrische Konstitution der Kometenschweife noch immer unvergleichlich viel zu grob vorgestellt haben. A. v. Brunn.

Fleming, J. A., The propagation of electric currents in telephone and telegraph conductors. A course of post-graduate lectures delivered before the University of London. gr. 8. XIV u. 316 S. London, Constable & Company, Ltd. 1911. sh. 8.6 net.

Mit der ständig wachsenden Ausdehnung des Fernsprechwesens und der Telegraphie macht sich das Bedürfnis nach wissenschaftlicher Behandlung ihrer Probleme überall geltend. In dem vorliegenden Werke gibt der Verfasser eine Einführung in dieses Gebiet, die in erster Linie für Anfänger bestimmt ist. Das Buch beginnt demgemäß mit einer mathematischen Einleitung, die sich freilich auf die einfachsten Sätze der Wechselstromlehre und das Rechnen mit komplexen Größen und mit Hyperbelfunktionen beschränkt und nach unseren Begriffen reichlich breit ausgesponnen ist. Der folgende Abschnitt befaßt sich mit der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen längs Drähten. Hierauf wird die Verteilung von Sinusströmen in Fernsprechkabeln berechnet. Es folgen Erörterungen über die Natur der Fernsprechströme und die Theorie des Spulenkabels nach Pupin, Campbell und Thompson. Die in dem Buche vorgetragene Theorie der unterseeischen Telegraphenkabel beschränkt sich auf die von W. Thomson vor 60 Jahren gegebenen Anfangsgründe; die neueren Untersuchungen über den Einfluß der Endapparate scheinen dem Verfasser nicht bekannt zu sein. An Literatur wird überhaupt fast nur die englische und amerikanische berücksichtigt; daher kommt es, daß die anschließenden Kapitel über die meßtechnische und die praktische Seite des Fernsprechwesens weite Lücken enthalten, und daß z. B. für die Messung der Dämpfungskonstanten ein ganz unzweckmäßiges Verfahren empfohlen wird." Die altbekannte Wiensche Wechselstrombrücke für Selbstinduktivitäten wird auf S. 226 als ein Verfahren von B. S. Cohen beschrieben! In dem letzten Abschnitte finden sich zahlreiche nützliche Angaben über die elektrischen Eigenschaften von englischen Fernsprechapparaten, Kabeln und Leitungen. Ein Anhang enthält die Hyperbelfunktionen reeller Argumente zwischen 0 und 7,5. Die Benutzung des Buches wird durch zahlreiche Druckfehler erschwert.

Nach allem wird man das Buch um so weniger empfehlen können, als wir in Breisigs „Theoretischer Telegraphie" eine sehr eingehende und dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse weit besser entsprechende Darstellung des gleichen Gebietes besitzen.

Die buchtechnische Ausstattung ist vorzüglich.

Karl Willy Wagner.

R. Börnstein und W. Marckwald, Sichtbare und unsichtbare Strahlen. Gemeinverständlich dargestellt. Zweite neubearbeitete und vermehrte Auflage. 8. VI u. 146 S. mit 85 Abbildungen im Text. (Aus Natur und Geisteswelt. Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher Darstellungen. 64. Bändch.) Leipzig, B. G. Teubner 1910. Gebunden M. 1.25

Diese kleine Schrift, die ihre Entstehung ursprünglich populären Vorträgen der Verfasser verdankt, gibt denen, die schlechterdings nichts von Physik zu verstehen brauchen, eine leichtfaßliche Einführung. I. Wellennatur der Strahlen, II. Schallstrahlen und Schallwellen, III. Lichtstrahlen, IV. Der unsichtbare Teil des Spektrums, V. Strahlen elektrischer Kraft, VI. Strahlung radioaktiver Stoffe.

Die fünf ersten Kapitel hat Börnstein geschrieben, das letzte entstammt der Feder Marckwalds. Am Schlusse befindet sich ein „Verzeichnis der im Text beschriebenen Unterrichtsversuche". Das Buch dürfte auch für den elementaren Unterricht brauchbar sein. — Prinzipiell zu verwerfen ist die Aufnahme so altmodischer und perspektivisch schlechter Abbildungen wie Fig. 65 und 66.

H. Hörig.

G. Scheffers, Lehrbuch der Mathematik für Studierende der Naturwissenschaft und der Technik. Einführung in die Differential- und Integralrechnung und in die analytische Geometrie. 2. verbesserte Auflage. gr. 8. VIII u. 732 S. mit 413 Figuren. Leipzig, Veit & Comp. 1911. M. 18.—, geb. M. 19.50

Die neue Auflage unterscheidet sich von der ersten durch eine Reihe kleinerer Änderungen, die zum großen Teil auf eine strengere Fassung grundlegender Begriffe und Beweise hinzielen. Vor allem ist eine vollständige Umarbeitung von § 3 des 2. Kapitels vorgenommen worden, in dem das Unendlichkleine, der Grenzwert, das Differential und der Differentialquotient behandelt werden; durch die schärfere Fassung scheint mir auch die Verständlichkeit für den Anfänger, der leicht von den unheimlichen Begriffen des Unendlichkleinen u. dergl. abgeschreckt wird, wesentlich erleichtert. Vielleicht hätte der Verfasser in einigen Punkten hierin noch weiter gehen können. So ist z. B. der Fundamentalsatz der Integralrechnung, daß eine Funktion, deren Differentialquotient in einem Intervall verschwindet, gleich einer Konstanten ist, einfach durch Hinweis auf die Anschauung erledigt, und damit hängt auch die Behandlungsweise des Rolleschen Satzes und des Mittelwertsatzes zusammen; ein Beweis dieser Sätze aus dem Begriffe der Stetigkeit hätte sich wohl dem Rahmen des Buches einfügen lassen. Die Umarbeitung der Lehre von den Fourierschen Reihen, wobei statt des für den Anfänger schwer verständlichen Beweises von Dirichlet anschauliche Betrachtungen über die Art der Annäherung gebracht werden, ist sehr zu begrüßen. Im übrigen hat das Buch seinen alten Charakter bewahrt. Die breite, aber niemals ermüdende Darstellung, das Eingehen auf jene Schwierigkeiten, die dem Anfänger begegnen, an die aber der ausgebildete Mathematiker gar nicht mehr denkt, die ungeheure Fülle instruktiver, allen möglichen Anwendungsgebieten entnommener Beispiele sind die wertvollen Eigenschaften des Werkes, durch die es allen, denen die Mathematik als Handwerkszeug dienen soll, aufs angelegentlichste zu empfehlen ist, sowohl zum Selbststudium, als auch als Handbuch zu einer Vorlesung.

M. Born.

Berichtigung.

In meine Abhandlung über stereoskopische Blitzaufnahmen (diese Zeitschr. **13**, 1082, 1912) sind leider durch ein Versehen zwei falsche Zahlenangaben hineingekommen. In der rechten Spalte auf S. 1083, Zeile 9 von oben muß es nämlich „500 m" statt „350 m" und in der darauf folgenden Zeile „mehrere km" statt „etwa 650 m" heißen.

B. Walter.

Tagesereignisse.

Internationales Solvay-Institut für Physik.

(Sitz: Parc Léopold, Brüssel.)

Herr Ernest Solvay hat am 1. Mai 1912 für eine Dauer von 30 Jahren ein Internationales Institut für Physik gegründet, das seinen Sitz in Brüssel hat; seine Einkünfte, die Zinsen eines Kapitals von einer Million Franken, soll dazu verwandt werden, in verschiedener Weise Untersuchungen zu unterstützen, welche die Erweiterung und besonders die Vertiefung unserer Kenntnis der Naturerscheinungen bezwecken. Das Institut faßt vor allem den Fortschritt der Physik und der physikalischen Chemie ins Auge und sucht ihn durch Bewilligung von Beihilfen zu fördern, welche experimentelle Arbeiten in diesen Wissenschaften erleichtern sollen.

Für das erste Jahr, das am 1. Mai 1913 beginnt, ist zu diesem Zweck noch eine Summe von 17 500 Franken disponibel; sie soll vorwiegend verwandt werden für Arbeiten über die Strahlungserscheinungen (darin einbegriffen die Röntgenstrahlung und die Strahlung der radioaktiven Substanzen) oder für Untersuchungen, die sich an die Theorie der Energiequanten oder der Molekulartheorien anschließen.

Die Beihilfen werden, ohne Unterschied der Nationalität, durch die Verwaltungskommission des Instituts auf Vorschlag eines internationalen wissenschaftlichen Komitees bewilligt. Die Verwaltungskommission setzt sich zusammen aus den Herren Professoren P. Heger, E. Tassel und J. E. Verschaffelt in Brüssel; das wissenschaftliche Komitee besteht aus den Herren H. A. Lorentz (Haarlem), Präsident; Mme. Curie (Paris); M. Brillouin (Paris); R. B. Goldschmidt (Brüssel), H. Kamerlingh-Onnes (Leiden); W. Nernst (Berlin); E. Rutherford (Manchester); E. Warburg (Berlin) und M. Knudsen (Kopenhagen), Sekretär.

Die Gesuche um Beihilfen sind vor dem 1. Februar 1913 an Herrn Professor H. A. Lorentz in Haarlem, Zieglweg 76, in Holland zu adressieren. Sie müssen zwei Angaben über die zu lösenden Probleme, die zur Lösung zu verwendenden Mittel und die gewünschte Summe enthalten; auch ist es wichtig, alle sonstigen Angaben, welche für die Erwägungen des wissenschaftlichen Komitees von Bedeutung sind, beizufügen.

Personalien.

(**Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.**)

Habilitiert: An der Universität Krakau Dr. Hoborski für Mathematik, an der Universität Breslau Dr. Peter Walter Danckwortt für pharmazeutische und Nahrungsmittelchemie.

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität Leipzig Dr. Karl Fredenhagen zum außeretatsmäßigen a.o. Professor für theoretische Physik ebendaselbst, der Privatdozent an der Universität Göttingen Dr. Georg Wiegner zum ord. Professor der Agrikulturchemie an der Technischen Hochschule Zürich, der Privatdozent an der Technischen Hochschule Zürich Titular-Professor Dr. Ernst Winterstein zum ord. Professor für Chemie (speziell allgemeine, anorganische und organische Chemie an der land- und forstwissenschaftlichen Abteilung und physiologische Chemie an der pharmazeutischen Abteilung), der a. o. Professor für darstellende Geometrie und niedere Geodäsie an der Hochschule für Bodenkultur in Wien Dr. Emil Hellebrand zum ord. Professor der Mathematik und der Elemente des Feldmessens ebenda, der ord. Professor an der Bergakademie Klausthal Dr. Rudolf Rothe zum ord. Professor für höhere und angewandte Mathematik an der Technischen Hochschule Hannover, der a. o. Professor an der Böhmischen Technischen Hochschule Brünn Dr. Georg Baborovky zum ord. Professor der physikalischen Chemie ebenda, der Privatdozent an der Technischen Hochschule Graz Dr.-Ing. Theodor Pöschl zum a. o. Professor für Mechanik an der Deutschen Technischen Hochschule Prag, der ord. Professor der Chemie an der Universität Manchester Dr. W. H. Perkin in gleicher Eigenschaft an die Universität Oxford für die dortige Waynflete-Professur.

Verliehen: Dem Privatdozenten für Physik an der Universität Berlin Dr. Erich Regener der Titel Professor.

In den Ruhestand: Der ord. Professor für Mathematik und Physik an der Hochschule für Bodenkultur in Wien Dr. Oskar Simony.

Gestorben: Der ord. Professor der Mathematik an der Universität Erlangen Geh. Hofrat Dr. Paul Gordan, der Professor der Astronomie an der Universität Cambridge (England) und Präsident der Cambridge Philosophical Society Sir George Howard Darwin M.A.F.R.S. (am 7. Dezember), der frühere ord. Professor der chemischen Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule Wien Hofrat Dr. Johann Oser, der Privatdozent für Didaktik der mathematischen Wissenschaften an der Universität Göttingen Dr. Rudolf Schimmack (am 2. Dezember), der Chemiker und Répétiteur an der École Polytechnique in Paris Dr. Henry Baubigny (am 13. Oktober), der ord. Professor für Wasserkraftmaschinen an der Technischen Hochschule Darmstadt Geh. Baurat Dr. Ad. Pfarr (am 12. Dezember).

Angebote.

Jüngerer Physiker

oder **Laboratoriumsingenieur** (Elektrotechniker) mit guten Kenntnissen auf dem Gebiet der elektrischen und akustischen Schwingungstheorie sofort **gesucht.** Offerten mit Zeugnisabschriften und Lebenslauf an

Signal-Gesellschaft m. b. H., Kiel,

Holtenauerstraße 62.

Gesuche.

Physiker,

Doktor der Philosophie der Universität Wien, mit besten Referenzen, **sucht Assistentenstelle** an einem physikalischen Institute oder **wissenschaftliche Beschäftigung** in einer Werkstatt für Präzisionsmechanik. Zuschriften werden an die Expedition dieser Zeitschrift sub **„Entladungen"** erbeten.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Friedrich Krüger in Danzig-Langfuhr. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.